Struktursystematische Untersuchungen an Fluoriden der Elpasolithfamilie und Neubestimmung der Struktur von K_2CuF_4

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Robert Haegele
aus Berlin

Marburg/Lahn 1974

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Struktursystematische Untersuchungen an Fluoriden der Elpasolithfamilie und Neubestimmung der Struktur von K_2CuF_4

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Robert Haegele
aus Berlin

Marburg/Lahn 1974

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Als Dissertation angenommen am 26.6.74
Tag der mündlichen Prüfung am 26.6.74

Berichterstatter: Prof. Dr. D. Babel
Mitberichterstatter: Prof. Dr. D. Reinen

Für meine liebe Frau

Motto

Eine Handvoll Kieselsteine
in das Meer der Wissenschaft geworfen
kräuselt nicht einmal die Oberfläche

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. D. B a b e l ,
möchte ich für die Stellung des Themas, seine freundliche Anleitung und stete Diskussionsbereitschaft und nicht zuletzt für die bewiesene Geduld herzlich danken.

Einführung

Die vorliegende Arbeit, nach Inhalt und Methoden der Festkörperchemie zuzurechnen, besteht aus drei Teilen: Im größten Teil A werden Verbindungen der Elpasolithfamilie behandelt, im Teil B werden mit der Neubestimmung der K_2CuF_4-Struktur schon früher von Babel begonnene Arbeiten abgeschlossen. Der Teil C schließlich enthält experimentelle Angaben und Tabellen zu den beiden vorgenannten Hauptteilen.

Unter Verbindungen der Elpasolithfamilie sollen nicht nur die eigentlichen Elpasolithe, wie etwa die kubische Verbindung K_2NaAlF_6, verstanden werden. Ausgehend von den in der Diplomarbeit gemachten Untersuchungen an Chromkryolithen und kubischen Elpasolithen, deren Ergebnisse mit in diese Arbeit übernommen wurden, wurden auch hexagonale Varianten der Elpasolithstruktur untersucht. In diese Thematik fügten sich dann zwanglos die Ergebnisse ein, die bei Experimenten mit dem hexagonalen Perowskit $CsNiF_3$ gewonnen wurden, ebenso wie die anfangs nur aus präparativen Gründen begonnenen, dann jedoch weitergeführten Untersuchungen an Hexacyanoferraten. In dem Bestreben, einen Oberbegriff zu finden, unter dem sich die hier behandelten Strukturen einordnen ließen, wurde der Ausdruck 'Elpasolithfamilie' gewählt.

Mit Ausnahme der erwähnten Cyanide handelt es sich bei den untersuchten ternären und quaternären Verbindungen ausschließlich um Fluoride. Die vornehmliche Untersuchungsmethode bildete die Röntgenbeugung an Pulvern und Einkristallen. Für speziellere Probleme gelangten auch Ultrarot- und Ligandenfeld-Spektroskopie zur Anwendung. Präparativ wurde u.a. mit elementarem Fluor und unter erhöhtem Druck gearbeitet.

Im Laufe der Fertigstellung dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von der Dissertation E. Alters (Diss. E. Alter, Giessen 1973), die ein ähnliches Gebiet umfasst und sich leider in einzelnen Punkten mit vorliegender Arbeit überschneidet. Ohne die genannte Dissertation nun jedesmal zu zitieren, sei hier summarisch festgestellt, daß in den Fällen, wo eine Überschneidung eintritt, die dort angeführten Ergebnisse und Schlussfolgerungen mit den unsrigen übereinstimmen oder zumindest ähnlich sind.

Wo ich von Kollegen Unterstützung erfuhr, ist dies an entsprechender Stelle bemerkt worden. Zu danken habe ich aber auch Frl. H. Schorpp und Fr. B. Zeiffer, Tübingen, sowie besonders Fr. H. Henkel, Marburg, für ihre gelegentliche Hilfe bei der Darstellung und Untersuchung der Substanzen, sowie letzterer auch für das Anfertigen von Zeichnungen für die vorliegende Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Teil A
Verbindungen der Elpasolithfamilie

I Einleitung 5

II Chromkryolithe A_3CrF_6 (A= K, Rb, Cs) 12

III Kubische Elpasolithe $A_2A'MF_6$ 21

IV Hexagonale Elpasolithe mit Cs_2NaCrF_6-Struktur ... 27
1. Darstellung
2. Röntgenographische Untersuchung
3. Strukturbestimmung von Cs_2NaFeF_6
4. Ligandenfeldspektrum von Cs_2NaCoF_6
5. Weitere Verbindungen
   a. Cs_2LiGaF_6 mit Cs_2NaCrF_6-Struktur
   b. Versuche zur Darstellung von Tl_2LiMF_6

V Hexagonale Elpasolithe mit Cs_2LiGaF_6-Struktur.... 43
1. Darstellung
2. Röntgenographische Untersuchung
3. Strukturbestimmung von Cs_2LiGaF_6
4. Verbindungen anderer Zusammensetzung
   a. Cs_2CrF_6 und Versuche zu Cs_2LiTiF_7
   b. $CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$ mit Pyrochlorstruktur

VI Untersuchungen an $CsNiF_3$ 63
1. Darstellung
2. Zwischenprodukt '$CsNiF_4$'
3. Rhomboedrisches $CsNiF_3$ vom $CsCoF_3$-Typ

VII Hochdruckversuche 71
1. Experimentelles
2. K_2LiAlF_6
3. Verbindungen des Cs_2NaCrF_6-Typs
4. Verbindungen Tl_2LiMF_6
5. Verbindungen Cs_2LiMF_6
6. $CsNiF_3$

VIII Gemischte Alkalihexacyanoferrate(III) $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ 81
1. Darstellung
2. Ueberführung in die Fluoride
3. Röntgenographische Untersuchungen
4. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen
5. Diskussion einer Strukturvorstellung

IX Diskussion der Ergebnisse 100
1. Vorliegende Struktursystematiken
2. Kristallchemische Modellbegriffe
3. Variation der Parameter

T e i l B

Neubestimmung der Struktur von K_2CuF_4

1. Einleitung 115
2. Experimentelle Angaben
3. Neues Modell und Strukturverfeinerung
4. Diskussion der Struktur 125

T e i l C

Experimentelle Angaben

I Methoden der Präparation 130

1. Herstellung von Ausgangsverbindungen
2. Darstellung von Fluoriden aus binären Komponenten bei hoher Temperatur
3. Beschreibung einer Anlage zum Arbeiten mit elementarem Fluor

II Analytische Angaben 138

Erläuterungen und Bestimmungsmethoden

Tabellen mit Analysenergebnissen

1. Kryolithe
2. Kubische Elpasolithe
3. Hexagonale Elpasolithe vom Cs_2NaCrF_6-Typ
4. Hexagonale Elpasolithe vom Cs_2LiGaF_6-Typ
5. Pyrochlor $CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$
6. $CsNiF_3$ und '$CsNiF_4$'
7. Ausgangsprodukte für Hochdruckuntersuchungen
8. Hexacyanoferrate $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ und Cs_2AFeF_6

III Auswertung und Indizierung von Röntgenpulverdiagrammen 145

Erläuterungen

Tabellen

1. Kryolithe und kubische Elpasolithe
2. Hexagonale Elpasolithe vom Cs_2NaCrF_6-Typ
3. Hexagonale Elpasolithe vom Cs_2LiGaF_6-Typ
4. Pyrochlor $CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$
5. Rhomboedrische $CsNiF_3$-Phase und Gemisch von $Cs_2Ni(IV)F_6$ / $CsNi(II)Ni(III)F_6$
6. Hochdruckphasen
7. Hexacyanoferrate $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ und durch Fluorierung hergestellte Fluoride Cs_2AFeF_6

IV Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren von Einkristalluntersuchungen 157

Erläuterungen

Tabellen

1. Cs_2NaFeF_6

2. Cs_2LiGaF_6

3. K_2CuF_4

V Anhang 162

1. Detail zu den Hochdruckversuchen

2. Zur $P2_1/n$-Aufstellung der Raumgruppe $P2_1/c$

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s 164

I Einleitung

Eines der Ziele der anorganischen Festkörperchemie ist es, auf Grund theoretischer Erkenntnisse die Existenz bestimmter Kristallstrukturen vorauszusagen und diese Strukturen dann anschließend zu realisieren. Dies wurde in letzter Zeit durch eine große Zahl neuer physikalischer Untersuchungsmethoden und durch die Entwicklung neuer Präparationsmethoden in vermehrtem Maße möglich, wodurch auch der praktischen Anwendung weitere Gebiete erschlossen werden konnten. Angesichts der Vielfalt der bei anorganischen Verbindungen auftretenden Strukturen gelang es bisher jedoch nicht, eine umfassende Struktursystematik aufzustellen. Um dennoch Einblick in die Zusammenhänge zu gewinnen, erscheint eine Beschränkung auf einen überschaubaren Teilbereich sinnvoll, der die Untersuchung der verschiedenen, strukturbedingenden Einflüsse gestattet. Hierzu bieten sich als Beispiel die Fluorverbindungen an.

Trotz der Fülle der in den letzten Jahren bekanntgewordenen binären und ternären Fluoride kristallisieren diese nämlich in vergleichsweise wenigen Strukturtypen [7]. Von den auftretenden Kristallstrukturen sind ein Teil bereits von den schwereren Halogeniden, ein anderer von den Oxyden her bekannt. Das ist verständlich, da das Fluoridion mit diesen die geringe Größe, mit jenen die Einwertigkeit gemeinsam hat. Gerade die Vereinigung dieser beiden Eigenschaften zeichnet die Fluoride gegenüber den genannten Verbindungsklassen aus und veranlaßt das Studium ihrer Strukturen: Die Einwertigkeit schränkt die Menge der möglichen Verbindungen ein und ist zusammen mit dem kleinen Radius und der extremen Elektronegativität des Fluors die Voraussetzung für einfache, weitgehend ionogene Bindungsverhältnisse. Eine der Wirklichkeit auf Grund der bisherigen Erfahrung recht gut angenäherte Modellvorstellung betrachtet das 'harte', wenig polarisierbare Fluoridion als starre Kugel. Die Ausbildung bestimmter Kristallstrukturen läßt sich somit

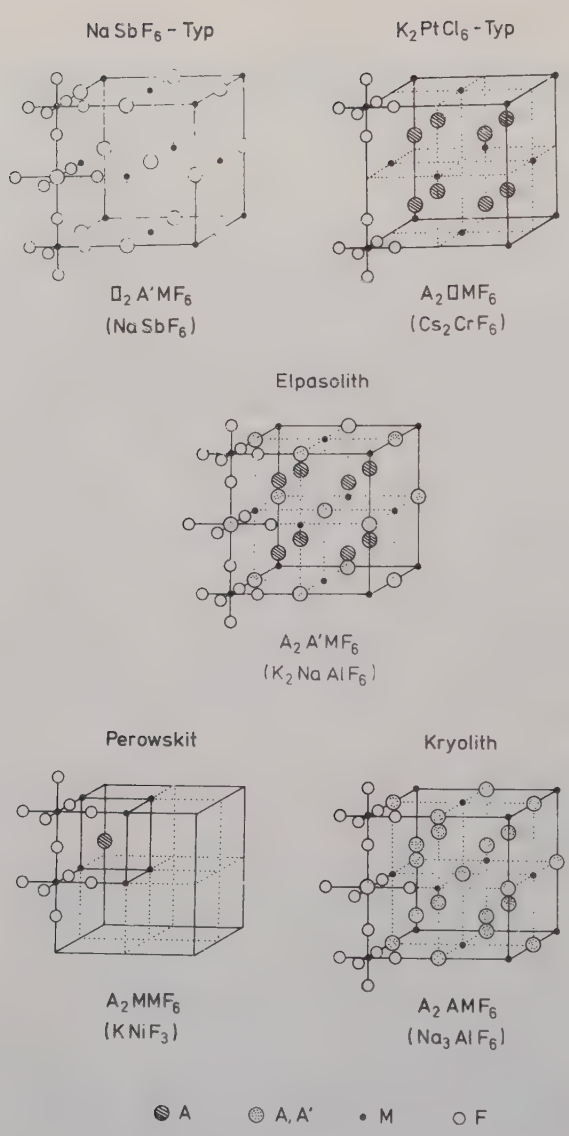


Abb. I-1

Die kubischen Vertreter der Elpasolithfamilie

vor allem unter geometrischen Gesichtspunkten deuten, weil hier eine wesentliche Veränderung der Ionengröße und des Bindungscharakters in Abhängigkeit von den Gegenionen nicht zu erwarten ist.

Die vorliegende Arbeit behandelt im speziellen Verbindungen, die der Elpasolithfamilie angehören. Unter 'Familie' sollen hier, etwa im Sinne von Megaw [124] und in Erweiterung des Begriffes 'Schwesterstrukturen' von Naray-Szabo [130], Kristallstrukturen verstanden werden, die eng verwandt, jedoch nicht isotyp sind. Der Begriff 'Homöotypie' wäre für die betrachteten Strukturen zutreffend, würde nicht auch die Zusammensetzung der Verbindungen variiert, z.B. dadurch, daß an die Stelle einzelner Atome Leerstellen oder Ionengruppen treten können.

Abb. I-1, in der die kubischen Vertreter der hier als Elpasolithfamilie bezeichneten Strukturen zusammengestellt sind, soll den gemeinten Zusammenhang deutlich machen. Im Mittelpunkt der Untersuchungen wird der allgemeinste Fall des Elpasoliths mit der Formel $A_2A'MF_6$ stehen (A und A' bedeuten gleiche oder verschiedene Alkaliionen einschließlich NH_4^+ und Tl^+; M ist ein Uebergangs- oder B-Metallion mit einem wesentlich kleineren Ionenradius). Von dieser Struktur lassen sich die anderen Vertreter als Spezialfälle ableiten: A= □ (□ = Leerstelle) ergibt den $NaSbF_6$-Typ [174], der recht selten beobachtet und daher im folgenden nicht weiter behandelt wird; A'= □ führt auf den K_2PtCl_6-Typ mit Cs_2CrF_6 als einem der vielen Vertreter in der Reihe der Fluoride; wenn A'= M ist, gelangt man zum Perowskittyp, von dem schon eine große Zahl von Verbindungen dargestellt und untersucht wurde; schließlich ergibt sich der ebenfalls weit verbreitete Kryolithtyp für A= A'.

Die angeführten Strukturen lassen sich auch als Teil des viel umfassenderen Strukturprinzips dichtester Kugelpackungen mit geordneter Besetzung der Lücken begreifen. Die dieser Systematik zugrunde liegende Betrachtungsweise soll hier jedoch nur insoweit berücksichtigt werden, als sich mit ihr in einfacher Weise die hexagonalen Varianten der oben erwähnten Verbindungen

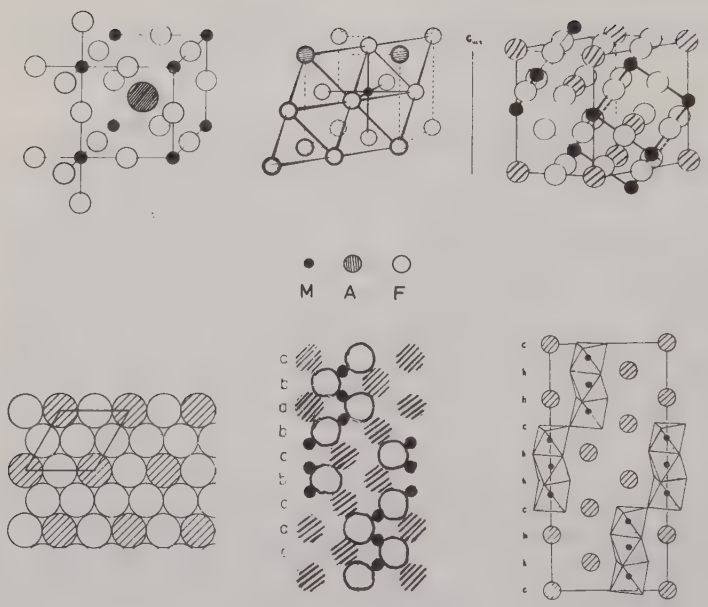


Abb. I-2

Zusammenhang zwischen kubischer und hexagonaler Struktur am Beispiel eines Perowskits AMF_3.

Oben links : Kubischer Perowskit

Mitte : Kubischer Perowskit mit verändertem Ursprung und Hervorhebung der dichtest gepackten Schichten AF_3.

rechts : Kubischer Perowskit entlang [111] hexagonal aufgestellt.

Unten links : Dichtest gepackte Schichten AF_3 in (001)-Projektion. Die Elementarzelle ist angedeutet.

Mitte : (110)-Schnitt der Elementarzelle eines hexagonalen 9-Schichten Perowskits. Gleichorientierte Schichten AF_3 sind mit gleichen kleinen Buchstaben gekennzeichnet.

rechts : Derselbe Schnitt mit hervorgehobener Oktaederverknüpfung. Die Art der Abfolge dichtester Schichten ist mit h (hexagonal) und c (kubisch) angegeben.

Zusammenhang der Gitterkonstanten: $a_h = a_k \cdot \sqrt{2}$; $c_h = a_k \cdot \sqrt{3}$ $(c/a)_h = \frac{1}{2}\sqrt{6}$; Höhe einer Schicht $= \frac{1}{6}\sqrt{6} = 0.4082$, ausgedrückt in Einheiten von c/a.

beschreiben lassen. Diese hexagonalen Vertreter sind hier -in allerdings ziemlich weitgehender und sich mehr auf die Zusammensetzung der Verbindungen beziehender Auslegung des Begriffs 'Strukturfamilie'- ebenfalls in die Betrachtungen aufgenommen worden. Abb. I-2 veranschaulicht am Beispiel eines Perowskits AMF_3 den Zusammenhang zwischen der kubischen Grundstruktur ('Aristotyp' [124]) und der davon abgeleiteten hexagonalen Struktur ('Hettotyp'). Durch eine Variation der Stapelfolge der dichtesten Schichten AF_3 ergibt sich eine Vielfalt von Strukturen. Deren Beschreibung kann dabei durch Angabe der Art der Schichtabfolge und/oder durch die Zahl der Schichten entlang der hexagonalen c-Achse bis zur Motivwiederholung erfolgen. Die in allen Fällen gegebene Zusammensetzung AF_3 der genannten Schichten und die Forderung, daß sich die Ionen A' bzw. M nur in rein anionischen Oktaederlücken befinden, führt zu verschiedenen Arten der Oktaederverknüpfung. Eine hexagonale Packung dreier Schichten ergibt aus den erwähnten Gründen zwangsläufig eine Flächenverknüpfung, eine kubische Packung eine Eckenverknüpfung zweier Oktaeder. In Abb. I-2 ist dies am Beispiel einer 9L-Struktur (L für layer) gezeigt.

Die anfangs erwähnte Möglichkeit, die Strukturen weitgehend unter geometrischen Gesichtspunkten zu charakterisieren, führte zur Aufstellung des sg. Toleranzfaktors durch Goldschmidt [73] für Sauerstoffperowskite, dessen Verwendung sich aber in der Folge auch für Fluorperowskite bewährt hat. Haben beide Kationen der Perowskitzelle Anionenkontakt -A (KZ 12) und M (KZ 6)-, so verhält sich die durch die Summe der Ionenradien ausgedrückte Flächendiagonale zur Zellkante wie $\sqrt{2}:1$ (vgl. Abb. I-3). Der Quotient $t = [r(A)+r(F)]/[\sqrt{2}(r(M)+r(F)]$ wird als Toleranzfaktor bezeichnet. Wird nämlich das A-Ion kleiner, so toleriert die Struktur die Lösung des Kontaktes A-F und bleibt bis etwa $t = 0.88$ kubisch, um sich bei kleineren Werten t unter Einknicken der zuvor linearen M-F-M-Brücken zu orthorhombischen oder noch niedriger symmetrischen Strukturen zu verzerren, wie sie etwa im $GdFeO_3$ [7] oder $NaCuF_3$ [25] auftreten. Diese Typen werden hier jedoch nicht behandelt. Ein Toleranzfaktor $t = 1$ markiert andererseits recht scharf die Grenze, bis zu der die kubische Struktur ausgebildet wird. Wird das A-Ion größer und damit $t > 1$,

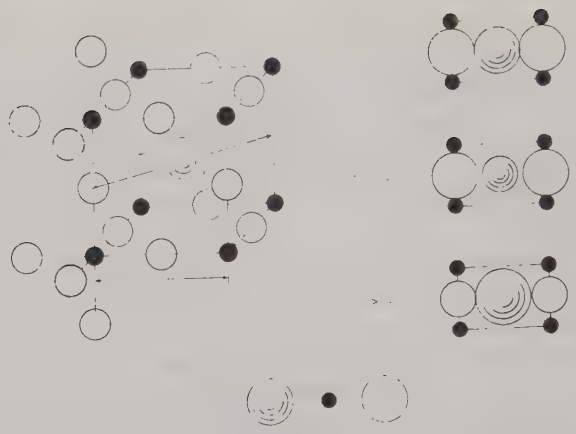


Abb. I-3

Ableitung und Veranschaulichung des Toleranzfaktors bei einem Perowskit AMF_3.

Rechts sind Schnitte in der (110)-Ebene dargestellt.

so erfolgt eine Umwandlung in die vorerwähnten hexagonalen Strukturen, wodurch ein energetisch ungünstiges Lösen des M-F-Kontaktes vermieden wird. In Abb. I-3 ist dies veranschaulicht. Für Elpasolithe $A_2A'MF_6$ läßt sich entsprechend ein modifizierter Toleranzfaktor definieren, wenn statt r(M) der Mittelwert $\frac{1}{2}[r(M)+r(A')]$ in die obige Formel eingesetzt wird.

Für die Berechnung des Toleranzfaktors wie auch für Abstandsbetrachtungen muß die Größe der am Aufbau der Struktur beteiligten Ionen bekannt sein. Im folgenden werden dazu die Ionenradien von Shannon u. Prewitt [163] benutzt, die der bisher umfassendsten Radiensammlung entstammen. Es wird stets von dem Wert für ein 6-fach koordiniertes Ion ausgegangen (r(F)= 1.33 Å), jedoch der Koordinationszahl 12 der A-Ionen durch eine Vergrösserung ihrer Radien um 6% Rechnung getragen.

Im Hinblick auf die eingangs formulierte Absicht strukturchemischer Forschung soll nun in der vorliegenden Arbeit versucht werden, zur Klärung folgender Frage beizutragen: Wie verhalten sich Strukturen -in unserem Fall speziell Strukturen der Elpasolithfamilie- auf die Variation einiger strukturbestimmender Parameter? Als Parameter gelten dabei einmal die Größe, Art und Form der am Kristallaufbau beteiligten Ionen. Ionen verschiedener Art unterscheiden sich bei etwa gleicher Größe durch die Besetzung der Elektronenhülle. Um den Einfluss der Ionenform zu untersuchen, wurden statt der sonst ausschließlich betrachteten Fluoride Verbindungen aus der Reihe der komplexen Cyanide herangezogen, das kugelförmige F^--Ion also durch die länglich strukturierte $C\text{-}N^-$-Gruppe ersetzt. Die beiden anderen variierten Parameter sind Temperatur und Druck, während ein weiterer möglicher Parameter, nämlich die stöchiometrische Zusammensetzung -im Rahmen der hier betrachteten Strukturen durch Mischkristallbildung oder Teilbesetzung von Gitterplätzen (Bronzen!) realisierbar-, nicht berücksichtigt wurde.

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Untersuchungen mitgeteilt.

II Chromkryolithe A_3CrF_6

Uebersicht

Die Verbindungen A_3CrF_6 (A= K,Rb,Cs) wurden dargestellt und röntgenographisch untersucht. Sie können angenähert durch eine tetragonal innenzentrierte Struktur beschrieben werden (K_3CrF_6 : a= 6.06_1, c= 8.61_4 Å ; z= 2). An mikroverzwillingten Einkristallen von K_3CrF_6 ließ sich jedoch eine dreidimensional fünffache Ueberstruktur und optische Zweiachsigkeit feststellen. Bei 180°C geht K_3CrF_6 reversibel in eine kubisch-flächenzentrierte Hochtemperaturform über (a= 8.67_3 Å bei 230°). Von Rb_3CrF_6 wurde eine neue, orthorhombische Phase aufgefunden (RG Pccn, z= 12; a= 18.12, b= 6.23, c= 18.75 Å).

Ueber die Struktur der hier verallgemeinernd als Kryolithe bezeichneten Verbindungen $A_3M(III)F_6$ (A= Alkali-, Tl^+- oder NH_4^+- Ion) liegen in der Literatur vielfältige, jedoch nicht immer übereinstimmende Angaben vor *) . Am Beispiel der nachfolgend beschriebenen Chromkryolithe A_3CrF_6 (A= K,Rb,Cs) sollten deshalb die Strukturverhältnisse dieser Verbindungsklasse näher untersucht werden.

---

*) Um einen Ueberblick über die Mannigfaltigkeit der Verbindungen vom Kryolithtyp zu vermitteln, sei im folgenden eine Reihe diesbezüglicher Literaturstellen angegeben:

Uebersichten: [190,7]
Aeltere Arbeiten: [138,34,158]
Strukturbestimmungen: [139,131,28,160]
Li-Verbindungen: [70,40,123]
Verschiedene M(III)-Ionen: [44,114,52,93,28,98,107,48,142,14]
Oxyfluoride: [141,139]
Oxyde: [170]

Darstellung und Untersuchung. Die Verbindungen K_3CrF_6, Rb_3CrF_6 und Cs_3CrF_6 wurden durch Erhitzen der binären Fluoride auf 900-1000° in einer Argonatmosphäre erhalten. Ein 10%iger Ueberschuss des jeweiligen Alkalifluorids und langsames Abkühlen begünstigte die Bildung von Einkristallen, die im Falle von K_3CrF_6 beträchtliche Größe erreichten (bis 3 mm), jedoch keinen ausgeprägten Habitus zeigten. Ueberschüssiges KF wurde anschließend mit Wasser, RbF und CsF mit Alkohol herausgewaschen. Die Präparate besaßen die für Chromverbindungen erwartete tiefgrüne Farbe. K_3CrF_6 löste sich erst in verdünnten Säuren, Rb_3CrF_6 in heißem und Cs_3CrF_6 bereits in wenig kaltem Wasser. Die Analysenwerte der drei Präparate sind in Teil C II 1, S.141, angegeben.

Mit Ausnahme einer Reihe schwacher Linien ließen sich die Röntgenpulverdiagramme von K_3CrF_6 und Cs_3CrF_6 tetragonal-innenzentriert mit den in Tab. II-1 angegebenen Gitterkonstanten indizieren. Ein von Babel [12] bei 900° erhaltenes Präparat von Rb_3CrF_6 zeigte ein analoges Pulverdiagramm und wurde deshalb in die Tabelle mit aufgenommen. Die Strichdiagramme der drei Verbindungen sind in Abb. II-1 zusammengestellt, die Indizierung von K_3CrF_6 mit den Gitterkonstanten dieser kleinen tetragonalen Zelle in C III 1 angegeben. Wie aus den in Tab. II-1 angeführten Molvolumina hervorgeht, bilden sich die genannten Verbindungen aus den binären Komponenten unter einer Volumenkontraktion von 2.3% (K_3CrF_6) bzw. 4,2% (Rb_3-,Cs_3CrF_6). Die für 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnete Dichte stimmt für K_3CrF_6 recht gut, für Cs_3CrF_6 weniger gut mit der gemessenen überein.

Anschließend durchgeführte Einkristalluntersuchungen an K_3CrF_6 zeigten, daß eine Ueberstruktur der oben gewählten kleinen tetragonalen Zelle vorliegt, die eine Verfünffachung in allen drei Richtungen erfordert. Mit den solchermaßen vergrößerten Gitterkonstanten war eine vollständige Indizierung des Pulverdiagramms von K_3CrF_6 möglich, wie es in Abb. II-2 unten gezeigt ist. Auf Grund der Aehnlichkeit der Pulverdiagramme ist eine analoge Ueberstruktur für die Rb- und Cs-Verbindungen zu erwarten.

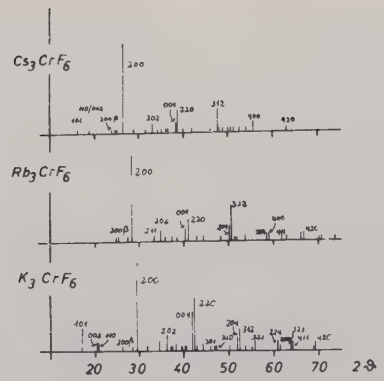


Abb. II-1

Strichdiagramme von Röntgenpulveraufnahmen (Cu-Kα-Strahlung) der Kryolithe A_3CrF_6 (A= K,Rb,Cs)

Angegeben ist die Indizierung der 'kleinen tetragonalen Zelle'.

Tab. II-1

Tetragonale Kryolithe A_3CrF_6 (A= K,Rb,Cs)

Zum Vergleich mit den Gitterkonstanten der 'kleinen tetragonalen Zelle' ist jeweils neben der Angabe a $\sqrt{2}$ noch der fiktive Wert a(IR) aufgeführt, der sich aus der Summe der Ionenradien 2r(Cr)+2r(A)+4r(F) [163] entlang der Zellkante eines ideal kubischen Gitters (groβe Zelle, z= 4) ergäbe.

Die Summe der Molvolumina der binären Fluoride ist mit Hilfe der in Crystal Data [59] angegebenen Gitterkonstanten errechnet.

Die Gitterkonstanten der Verbindung Rb_3CrF_6 stammen von Babel [12].

'Kleine tetragonale Zelle'; bei Zimmertemperatur; z= 2											
Verbindung	Tol.-fakt.	Gitt.k.[Å]±.01		c/a	fikt.Gitt[Å]		Mol.vol [cm³]		Dichte [g/cm³]	
		a	c		a√2	a(IR)	Verb.	Σbin.Flu.	gem.	ber.
K_3CrF_6	.848	6.06_1	8.61_4	1.42_1	8.57	9.31	95.25	97.50	2.91	2.97
Rb_3CrF_6	.864	6.26	8.90	1.42_1	8.85	9.53	104.98	109.62	-	4.01
Cs_3CrF_6	.890	6.58	9.35	1.41_2	9.30	9.95	121.85	127.14	4.46	4.63

Die Betrachtung einiger K_3CrF_6-Einkristalle unter dem Polarisationsmikroskop komplizierte den Sachverhalt weiter: Es ließ sich die in Abb. II-3 gezeigte Streifung erkennen, die als sg. polysynthetische Zwillingsbildung oder Mikroverzwillingung zu deuten ist. Bei konoskopischer Einstellung ergab sich für einzelne, größere Lamellen das Bild eines optisch zweiachsigen Kristalls mit negativem Charakter und einem Winkel der spitzen Bisektrix zwischen 30 und 70°. Das bedeutet, daß die Zwillingsindividuen nicht dem tetragonalen, sondern höchstens dem orthorhombischen Kristallsystem angehören können.

Außer der pseudotetragonalen Form wurde von K_3CrF_6 auch eine kubische Hochtemperaturphase gefunden. Mittels eines Heizmikroskopes und durch DTC-Untersuchungen konnte eine reversible Umwandlung bei 180° C beobachtet werden. Unter dem Mikroskop wurden Einkristalle bei dieser Temperatur optisch isotrop und bildeten bei Unterschreitung derselben spontan wieder die erwähnten Zwillingslamellen aus. In Uebereinstimmung damit steht die Beobachtung, daß sich die Hochtemperaturphase nicht durch Abschrecken von höherer Temperatur als bei Zimmertemperatur metastabile Modifikation fassen ließ. Die Einkristalle blieben jedoch bei der Transformation als solche erhalten. Der Uebergang in die kubische Form erfolgt endotherm mit einer Umwandlungswärme von 1.16 cal/g= 0.328 kcal/Mol. Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen bei 230° (mit Zählrohrtechnik, wobei das Präparat auf dem Heizblock mit Aluminiumfolie abgedeckt war) ließen sich kubisch-flächenzentriert mit der auf $\vartheta = 90°$ extrapolierten Gitterkonstanten a= 8.67_3 Å indizieren. Abb. II-2 oben zeigt das Röntgendiagramm der Hochtemperaturphase, die Auswertung (mit einer gemittelten Konstanten a= 8.70_5 Å) ist in C III 1 angegeben.

Ein bei 1060° aus den binären Fluoriden hergestelltes und langsam abgekühltes Präparat von Rb_3CrF_6 ergab ein völlig anderes Röntgenpulverdiagramm als die zuvor erwähnten pseudotetragonalen Phasen. Die Untersuchung der ziemlich großen Einkristalle ergab orthorhombische Symmetrie und Auslöschungen, die eindeutig auf die Raumgruppe Pccn (Nr. 56 [99]) wiesen.

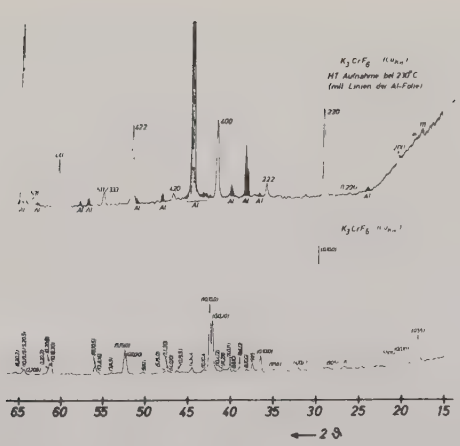


Abb. II-2

Röntgenpulverdiagramm von K_3CrF_6 (Cu-Kα-Strahlung)

Oben : Kubische Hochtemperaturform bei 230° mit den Linien der Aluminium-Folie.

Unten : Tetragonale Raumtemperaturform mit einer Indizierung, die die fünffache Ueberstruktur berücksichtigt.

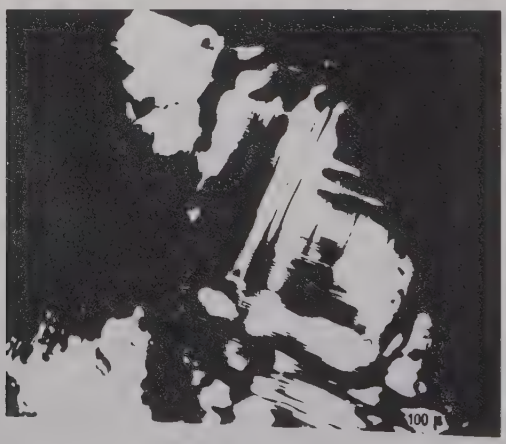


Abb. II-3

Mikroverzwillingung bei K_3CrF_6 (Vergrößerung 1:125)

Mit den hierbei gefundenen Gitterkostanten

a= 18.12 b= 6.23 c= 18.75 Å

ließ sich auch das Pulverdiagramm, mit Ausnahme einer schwächeren Linie, vollständig indizieren (vgl. C III 1). Es sei jedoch erwähnt, daß sich der Wert der Gitterkonstanten a erst aus sehr schwachen Zwischenniveaus bei Drehkristallaufnahmen ergab, so daß in dieser Richtung eine Ueberstruktur vorzuliegen scheint. Unter dem Polarisationsmikroskop erwiesen sich die Kristalle in Uebereinstimmung mit den röntgenographischen Befunden als optisch zweiachsig negativ, mit $2V \approx 80^0$. Eine Verzwillingung war nicht festzustellen. Für 12 Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet sich eine Dichte von 3.94_7 g/cm³, die ausgezeichnet mit der gemessenen Dichte von 3.95 g/cm³ übereinstimmt. Die Analysendaten der orthorhombischen Rb_3CrF_6-Modifikation sind in C II 1 angegeben.

Diskussion. Die hier durch die Untersuchung der Verbindungen A_3CrF_6 (A= K,Rb,Cs) erhaltenen Ergebnisse entsprechen zwar in vielem dem, was bereits bekannt war, komplizieren jedoch die Vorstellung über die Struktur der Kryolithe weiter.

Während die in Abb. I-1 skizzierte ideale, kubische Kryolithstruktur bei Raumtemperatur nur für Ammoniumverbindungen, z.B. $(NH_4)_3FeF_6$ [139], gefunden wurde, weisen alle anderen, bisher untersuchten Verbindungen, Abweichungen davon auf. Durch Drehung der Oktaeder um ihre 3- oder 4-zähligen Achsen rücken die F-Ionen von der Zellkante weg und ermöglichen dadurch eine Angleichung der Koordinationssphären der A-Ionen, die in der kubisch idealisierten Struktur mit KZ 6 und KZ 12 stark unterschiedlich sind. In dieser Besetzung verschieden großer Gitterplätze durch die gleichen Ionen ist der eigentliche Grund für die bei den meisten Kryolithen auftretenden Verzerrungen zu sehen. Ein Modell der erwähnten Oktaederkippungen ist in Abb. II-4 gezeigt.

Während bei vielen Verbindungen trotz der Oktaederdrehungen noch die kubische Symmetrie beibehalten wird, ergibt sich bei Na_3AlF_6 eine weitergehende Verzerrung. Die Struktur des Minerals Kryolith, das der Verbindungsklasse seinen Namen gegeben hat, wurde von Naray-Szabo und Sasvari [131] aufgeklärt (monoklin, RG $P2_1/n$, z= 2; a= 5.46, b= 5.61, c= 7.80 Å, β= 90°11'). Der Zusammenhang mit der Metrik der kubischen Zelle ist erkennbar, wenn man β= 90°, a≈ b und c≈ a√2 setzt. Die Struktur kann als pseudoorthorhombisch bezeichnet werden, wobei sich ein tetragonale Zelle abzeichnet. Rein tetragonale Strukturen werden bei Verbindungen mit größeren A-Ionen gefunden [28]. In Abb. II-5 ist gezeigt, wie eine tetragonal-innenzentrierte Zelle (z= 2) mit der doppelt so großen kubischen Elementarzelle der idealen Kryolithstruktur zusammenhängt.

Mit dieser tetragonalen Zelle können auch die von uns untersuchten Verbindungen A_3CrF_6 (A= K,Rb,Cs) annähernd beschrieben werden. Diese Struktur, mit praktisch denselben Gitterkonstanten, wurde bereits von Pausewang und Rüdorff [141] aus Analogiebetrachtungen zu ähnlichen Oxyfluoriden vorgeschlagen und (nach unseren Untersuchungen) von de Kozak [114] bestätigt. Wie die in Tab. II-1 angegebenen Werte c/a bzw. a√2 zeigen, ist die Abweichung von der kubischen Metrik bei allen drei betrachteten Verbindungen gering, so daß hier von tetragonaler Pseudosymmetrie mit kubischem Charakter gesprochen werden kann [170]. Die zusätzlich aufgeführte Radiensumme für linear angeordnete Ionen ergibt eine sehr viel größere Zellkante als tatsächlich gemessen wurde. Wahrscheinlich liegen also auch hier ähnliche Oktaederdrehungen vor wie in Abb. II-4 für einen kubischen Kryolith formuliert.

Die oben genannten Autoren erwähnen ebenfalls das Auftreten einer Ueberstuktur, beschreiben sie allerdings weniger detailliert. Uebereinstimmend wurde auch von Chassaing [44] und von Hoppe u. Mitarb. [93,1] eine derartige Ueberstuktur bei der jedoch kubisch beschriebenen Verbindung K_3GaF_6 gefunden. Die sich bei Berücksichtigung einer fünffachen Ueberstruktur ergebenden Riesenzellen lassen eine exakte Strukturbestimmung aussichtslos erscheinen. Man wird vielmehr ein Modell entwickeln müssen, das sich an einem System geordneter

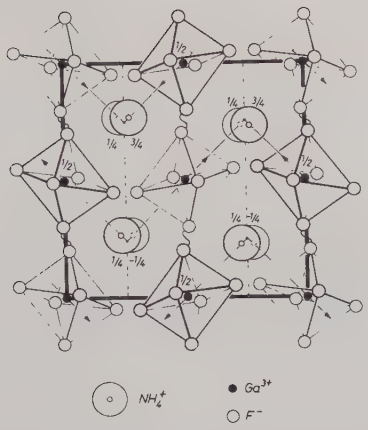


Abb. II-4

Mögliche Oktaederkippungen in einem Kryolith, gezeigt an der vorgeschlagenen Struktur für die Verbindung $(NH_4)_3GaF_6$ (nach Schwarzmann [ ]).

Projektion auf (001); die Zahlen geben die Höhe in z an; die NH_4-Teilchen auf den Kanten sind der Uebersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

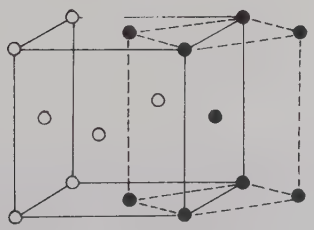


Abb. II-5

Zusammenhang zwischen kubisch flächenzentrierter Zelle (z= 4) und tetragonal innenzentrierter Zelle (z= 2).

Oktaederkippungen orientiert, wie es etwa von Glazer [71] für Perowskitverbindungen aufgestellt wurde.

Die von uns beobachtete Mikroverzwillingung bei K_3CrF_6 wurde vordem schon beim Kryolith, Na_3AlF_6, gefunden.[29,189,188]. Womöglich wird das bei den Einkristallaufnahmen erhaltene tetragonale Muster auf Grund einer Durchdringung der niedriger symmetrischen Zwillingsgitter verursacht. Aehnliche Ueberlegungen wurden von Schwarzmann [160] bei der Struktur von $(NH_4)_3GaF_6$ angestellt. Eine niedrigere als tetragonale Symmetrie wurde jedoch unseres Wissens bei Verbindungen A_3MF_6 (A= K,Rb,Cs) bisher nicht erwähnt, mit Ausnahme einer Bemerkung hinsichtlich der Tieftemperaturform von $(NH_4)_3AlF_6$ [170]. Inwieweit die Struktur der nach unserer Beobachtung höchstens orthorhombischen Zwillingslamellen mit der orthorhombischen 2. Modifikation von Rb_3CrF_6 in Zusammenhang steht, kann erst nach einer vollständigen Strukturbestimmung dieser Phase beurteilt werden.

Die in der idealen Kryolithstruktur kubisch kristallisierenden Verbindungen $(NH_4)_3AlF_6$ und $(NH_4)_3FeF_6$ werden bei tiefen Temperaturen tetragonal [170]. Umgekehrt bilden viele bei Raumtemperatur verzerrt auftretende Verbindungen (β-Form) die hochsymmetrische ideale (α-) Form aus, wenn man sie erhitzt [184,170,88,44,114]. Diese, in allen bisher beobachteten Fällen reversibel verlaufende Umwandlung, fanden wir auch bei K_3CrF_6, wobei allerdings zu den Ergebnissen von de Kozak [114] kleine Differenzen bestehen.

Die temperaturabhängige Umwandlung der verzerrten Anordnung in die ideale Kryolithstruktur macht die enge Verwandschaft beider Phasen deutlich. Durch die Temperaturerhöhung scheinen die Spannungen, die zur Symmetrieerniedrigung führen, beseitigt zu werden. Im Sinne Buergers [36,37] kann man auch die verzerrte Form als 'abgeleitete Struktur' der hochsymmetrischen ansehen, wobei die niedrigere Symmetrie eine Untergruppe der Symmetrie der 'Basisstruktur' darstellt. Danach ist auch bei polymorphen Umwandlungen, wie sie hier durch die Hoch-Tief-Transformation gegeben ist, die Ausbildung von Zwillingen zu erwarten ('transformation twins'). Dies stimmt mit unserer Beobachtung überein.

III Kubische Elpasolithe $A_2A'MF_6$

Uebersicht

Kubische Elpasolithe $A_2A'MF_6$ (A,A'= Alkaliion, A' < A; M(III)= Al,Ga,Cr,Fe) mit Toleranzfaktoren $0.884 < t < 0.983$ wurden dargestellt und röntgenographisch untersucht. Die Röntgenpulverdiagramme lassen sich kubisch-flächenzentriert indizieren. Die gefundenen Gitterkonstanten sind stets kleiner als die Radiensumme der längs der Zellkante angeordneten Ionen.

Obwohl kubische Elpasolithe der Zusammensetzung $A_2A'M(III)F_6$ (A,A'= Alkali-, NH_4^+ oder Tl^+-Ion) schon länger bekannt sind [7] *), sollten die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen weitere Klarheit darüber verschaffen, wieweit sich die Größe des Toleranzfaktors als brauchbares Prinzip zur Abgrenzung des kubischen Bereiches dieser Verbindungsklasse anwenden läßt. Weiterhin interessierte der Zusammenhang zwischen der Zellkonstanten und der Summe der Ionenradien, da die kubischen Elpasolithe neben den Perowskiten als Modellstrukturen zur Berechnung von Ionenradien herangezogen werden können.

---

*) Vorliegende Untersuchung erfolgte 1968. Seitdem ist eine Fülle von Veröffentlichungen auf diesem Gebiet erschienen. Von diesen und älteren Literaturstellen sei zur weiteren Information eine Auswahl angegeben:

Aeltere Arbeiten: [125,67]
Strukturbestimmungen: [81,82,110]
Verschiedene M(III)-Ionen: [114,92,44,55,46,177,164,1,32]
NH_4^+-Verbindungen: [123]
Tl^+-Verbindungen: [179, 13]
Oxyfluoride: [141, 176]

Darstellung und Untersuchung. Durch Erhitzen der entsprechenden binären Fluoride auf 800-1000° im Argonstrom wurden die in Tab. III-1 aufgeführten Al-, Ga- und Cr-Verbindungen hergestellt. Ihre Analysenwerte finden sich in C II 2, S. . Die drei Fe-Verbindungen ließen sich durch Umsetzung der entsprechenden komplexen Cyanide im Fluorstrom bei 250-300° erhalten, wie in Kap. VIII 2, S. 82 näher ausgeführt. Das kubische Cs_2NaFeF_6 fiel außerdem als metastabile Hochdruckphase an; die übrigen in Kap. VII beschriebenen, unter hohem Druck gewonnenen kubischen Modifikationen wurden jedoch nicht in die Tabelle mit aufgenommen.

Alle Verbindungen ließen sich kubisch-flächenzentriert mit den in Tab. III-1 angegebenen Gitterkonstanten indizieren. Als Beispiel sei das Zählrohrdiagramm von Rb_2NaCrF_6 in Abb. III-1 und dessen Auswertung in C III 1 angeführt. Für diese Verbindung wurde auch die Dichte gemessen, die mit 4.04 g/cm³ gut mit der berechneten (4.01 g/cm³) übereinstimmt. Die Röntgenpulverdiagramme der aus den Hexacyanoferraten erhaltenen kubischen Elpasolithe sind in C III 7 ausgewertet.

Wie die in Tab. III-1 angegebenen Molvolumina zeigen, bilden sich die kubischen Verbindungen $A_2A'MF_6$ unter einer Volumenkontraktion von 2.5-8.8% aus den binären Komponenten. Mit 9.2% weist Cs_2NaFeF_6 die größte Volumenabnahme unter den hier dargestellten Verbindungen auf. Dieser kubische Vertreter unterscheidet sich auch insofern von den übrigen, als er einen Toleranzfaktor $t > 1$ besitzt. Cs_2NaFeF_6 tritt auch nur als Tieftemperaturphase bzw. unter hohem Druck kubisch auf, worauf oben schon hingewiesen wurde. Wird die Verbindung dagegen bei höheren Temperaturen dargestellt, so kristallisiert sie in der hexagonalen Cs_2NaCrF_6-Struktur (vgl. Kap. IV). Aus diesen Gründen kann Cs_2NaFeF_6 nur bedingt mit den anderern kubischen Elpasolithen verglichen werden.

Diskussion. Die Struktur der kubischen Elpasolithe $A_2A'MF_6$ (in Abb. III-2 nochmals vollständig gezeigt) wurde von Knox u. Mitchell [110] sowie von Helmholz [81,82] bestimmt. Im Gegen-

Tab. III-1

Kubische Elpasolithe $A_2A'MF_6$

Die Verbindungen sind innerhalb der Gruppen, die dasselbe dreiwertige Ion M enthalten, nach steigender Gitterkonstante a angeordnet. Die fiktive Gitterkonstante a(IR) ergibt sich aus der Summe der Ionenradien 2r(M)+2r(A)+4r(F) [163], wenn man sich die Ionen längs der Zellkante angeordnet denkt. Die Summe der Molvolumina der binären Fluoride wurde mit Hilfe der in Crystal Data [59] angegebenen Gitterkonstanten berechnet.

Kubisch; RG Fm3m; z= 4					
Verbindung	Tol.-fakt.	Gitterk. a[Å] ±.005	fiktiv a(IR)[Å]	Mol.vol [cm³]	
				Verb.	Σbin.Flu.
K_2NaAlF_6	.937	8.11_6	8.42	80.46	87.03
Rb_2NaAlF_6	.978	8.32_0	8.42	86.68	95.11
K_2NaGaF_6	.918	8.26_6	8.60	85.00	89.09
Rb_2NaGaF_6	.957	8.40_6	8.60	89.39	97.17
K_2LiCrF_6	.983	7.98_1	8.03	76.48	83.91
K_2NaCrF_6	.919	8.27_5	8.59	85.28	89.46
Rb_2NaCrF_6	.958	8.42_0	8.59	89.84	97.54
Rb_2KCrF_6	.884	8.81_0	9.31	102.91	105.58
Cs_2KCrF_6	.951	8.99_0	9.31	109.35	117.26
Cs_2RbCrF_6	.929	9.15_0	9.53	115.29	121.30
Cs_2NaFeF_6	1.023	8.77_4	8.65	101.66	111.95
Cs_2KFeF_6	.945	9.04_6	9.37	111.41	119.99
Cs_2RbFeF_6	.923	9.20_2	9.59	117.27	124.03

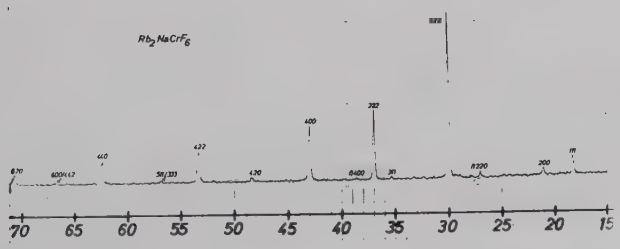


Abb. III-1

Röntgenpulverdiagramm (Cu-Kα-Strahlung) von Rb_2NaCrF_6 als Beispiel für einen kubischen Elpasolith.

satz zu früheren Untersuchungen [125,67] konnte eindeutig die Raumgruppe Fm3m (Nr. 225 [99]) zugeordnet werden. Die Zelle enthält 4 Formeleinheiten; ESR-Messungen [81] zeigten, daß reguläre MF_6-Oktaeder vorliegen. Bright u. Wurm [32] bewiesen (am Beispiel von K_2NaTiF_6), daß die kubischen Elpasolithe tatsächlich eine Verbindungsklasse für sich bilden und nicht etwa als 2:1-Mischkristalle der entsprechenden Kryolithe aufzufassen sind.

Die Verwandschaft zu den Kryolithen jedoch, deren Hochtemperaturphase der Elpasolithstruktur entspricht, ergibt sich aus einer geeigneten Besetzung der 6- bzw. 12-fach koordinierten Gitterplätze mit zwei verschieden großen Ionen ($A^{XII} > A'^{VI}$). Dadurch entfällt auch der Grund für die bei den Kryolithen beobachtete Verzerrung (vgl. Kap. II). In Einklang damit steht auch die Feststellung, daß bei tiefen Temperaturen (-180°) keine Verzerrung der kubischen Elpasolithstruktur eintritt [170]. Nach diesem Modell sind sg. 'inverse Elpasolithe' $A_2^{I}AMF_6$ [22] richtiger als Mischkristalle $(AA')A'MF_6$ aufzufassen, wie Wall [179,13] zeigen konnte. Die kubische Elpasolithzelle kann andererseits auch als geordnete Ueberstruktur des Perowskits beschrieben werden, was in der Formulierung $A(A'_{0.5}M_{0.5})F_3$ sowie in einer rund doppelt so großen (8-9 Å) Gitterkonstanten zum Ausdruck kommt.

Wie am Beispiel der Perowskite [7] gezeigt werden konnte, treten im Toleranzfaktorbereich $0.88 < t < 1.00$ Verbindungen mit kubischer Struktur auf. Alle hier aufgeführten kubischen Elpasolithe $A_2A'MF_6$, mit Ausnahme von Cs_2NaFeF_6 (vgl. dazu die oben gemachte Bemerkung), besitzen Toleranzfaktoren in den genannten Grenzen. Offensichtlich trifft also die angegebene Abgrenzung auch für die Elpasolithe zu, bei denen die Verbindungen Rb_2KCrF_6 (t= 0.884) und K_2LiCrF_6 (t= 0.983) im Rahmen der hier gemachten Untersuchungen die Grenzwerte markieren.

Beispielhaft zeigt die in Kap. VII 2 näher beschriebene Verbindung K_2LiAlF_6 (t= 1.005), daß tatsächlich bei t= 1 eine scharfe Grenze besteht: Als Tieftemperatur- [185] oder Hochdruckphase tritt dieser Elpasolith kubisch auf, als Hochtemperaturphase hexagonal. Die Grenze zwischen kubisch bzw.

orthorhombisch (oder noch niedriger symmetrisch) kristallisierenden Strukturen scheint auch im Falle der Elpasolithe bei $t \approx 0.88$ zu liegen. Die Verbindung Rb_2KFeF_6 ($t = 0.878$) wird noch kubisch beschrieben [13], wohingegen ein von uns dargestelltes Präparat Na_2LiCrF_6 (%F gef. 51.93, ber. 52.07; Dichte gem.= 3.07 g/cm³) mit $t = 0.849$ ein bisher nicht gedeutetes, jedenfalls nicht mehr kubisch indizierbares Röntgenpulverdiagramm lieferte. In diesem Zusammenhang scheint das in Angriff genommene Experiment interessant, durch Fluorierung bei tiefer Temperatur aus dem entsprechenden komplexen Cyanid die Verbindung Rb_2KFeF_6 herzustellen, die dann, bei Annahme des Grenzwertes $t = 0.88$, analog dem oben erwähnten, zweiphasig auftretenden K_2LiAlF_6 keine kubische Struktur mehr ausbilden sollte.

In Tab. III-1 sind neben den Gitterkonstanten a noch die Radiensummen der linear längs der Zellkante angeordnet gedachten Ionen angegeben. Es zeigt sich deutlich -Cs_2NaFeF_6 bildet wieder eine Ausnahme-, daß dieser Wert stets größer ist als a, m.a.W. die Struktur in Wirklichkeit weniger weiträumig ist, als für Ionenkontakt berechnet. Die Differenz schwankt zwischen 5.37% für Rb_2KCrF_6 ($t = 0.884$) und 0.66% für K_2LiCrF_6 ($t = 0.983$). Die Abweichungen verlaufen also parallel dem Gang des Toleranzfaktors und sind umso kleiner, je näher man sich bei $t = 1$ befindet.

Wie in der Einleitung dargelegt, bedeutet ein Toleranzfaktor $t < 1$ Verlust des Ionenkontaktes A-F. Will man nicht durch größere kovalente Bindungsanteile bedingte Abstandsverkürzungen M-F annehmen und von den in vielen anderen Fällen bewährten Ionenradien abgehen, so ließe sich durch folgendes Modell sowohl der Ionenkontakt A-F wiederherstellen als auch die Gitterkonstante erklären: Aehnlich wie im Fall der Kryolithe (vgl. Kap. II und Abb. II-4) könnten die F-Ionen durch Drehung der Oktaeder von den speziellen Lagen auf den Kanten wegrücken und die allgemeine Lage der oben genannten Raumgruppe partiell besetzen, unbeschadet der kubisch-flächenzentrierten Struktur und der regulär-oktaedrischen Anordnung. Dies würde mit einer Aufrauhung der dichtesten Schichten AF_3 einhergehen, die aber wegen der zumeist bestehenden Ungleich-

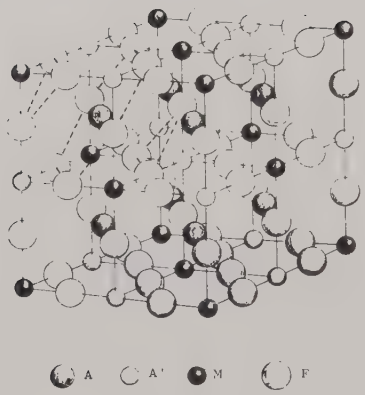


Abb. III-2

Kubische Elementarzelle eines Elpasoliths $A_2A'MF_6$.

Alle zur Zelle gehörigen F-Ionen sind gezeichnet. Die zwölffache Koordination des A-Ions ist hervorgehoben. Die Abbildung stammt aus Galasso [69].

heit $r(A) \neq r(F)$ sowieso nicht ideal gepackt sind. Gleichermaßen ließe sich hierdurch am einfachsten erklären, weshalb die Gitterkonstante und damit das Molvolumen mit steigender Größe des A-Ions wächst, obwohl dieses nach dem idealen Modell gar keinen Kontakt zu den Fluornachbarn haben sollte, solange $t < 1$.

Gegen diese Vorstellung sprechen an sich die oben erwähnten Strukturbestimmungen an Elpasolithen. Doch weisen gewisse Anomalien in der Arbeit von Knox u. Mitchell [110] (hohe Standardabweichung eines anisotropen Temperaturfaktors von K sowie die Umkehrung der Abstandsverhältnisse Cr-F/Fe-F gegenüber den sonst beobachteten) darauf hin, daß die angegebene Struktur nicht in allen Details richtig sein muß. Zudem ist gerade die Lokalisierung der leichten F-Atome bei der geringen Zahl der möglichen Reflexe schwierig. Aus diesen Gründen soll in Kürze eine nochmalige Bestimmung (an Rb_2NaFeF_6), z.T. mit Hilfe der Neutronenbeugung, erfolgen.

IV Hexagonale Elpasolithe mit Cs_2NaCrF_6-Struktur

Uebersicht

Es wurden die Verbindungen Rb_2LiMF_6 und Cs_2NaMF_6 (M^{3+}= Al, Cr, Ga, V, Fe) sowie Cs_2NaCoF_6 mit Toleranzfaktoren $1.017 < t < 1.052$ hergestellt und röntgenographisch untersucht. Sie kristallisieren in einer rhomboedrischen 12-Schichten-Struktur mit der Abfolge hhcc dichtest gepackter RbF_3- bzw. CsF_3-Schichten entlang der c-Achse. Die Oktaederlücken der Schichten sind geordnet mit den kleinen Kationen Li^+ bzw. Na^+ und M^{3+} besetzt. Als charakteristische Baugruppen treten drei über Flächen verknüpfte Oktaeder, die ihrerseits über Ecken mit Einzeloktaedern verbunden sind, hervor. Die Struktur wird am Beispiel der Verbindung Cs_2NaFeF_6 durch Einkristalluntersuchungen genau bestimmt (Raumgruppe $R\bar{3}m$, a= 6.267, c= 30.48 Å in hexagonaler Aufstellung; R= 0.03 für 420 symmetrieunabhängige Reflexe). Das Ligandenfeldspektrum von Cs_2NaCoF_6 wird diskutiert.

1. Darstellung der Verbindungen

Die Verbindungen Rb_2LiMF_6 und Cs_2NaMF_6 mit M^{3+}= Al, Cr, Ga, V und Fe wurden mittels Festkörperreaktionen durch mehrstündiges Erhitzen auf 700-900° aus den binären Fluoriden erhalten. Der Glühverlust, der außer bei den schon früher hergestellten Cr-Verbindungen durch Wägung vor und nach der Reaktion ermittelt wurde, lag in der Nähe von 1% (oder darunter). Lediglich bei Rb_2LiFeF_6 war mit 29% ein sehr hoher Gewichtsverlust festzustellen, der sich auch in dem relativ schlechten Analysenwert niederschlug (vgl. C II 2, S.142). Dies ist wahrscheinlich auf die hier gewählte längere Reaktionszeit von 9^h zurückzuführen, bei der Verdampfungsverluste durch die bei höherer Temperatur doch bereits recht flüchtigen Alkalifluoride möglich sind. Alle oben genannten Präparate wurden bis in die Nähe des Schmelzpunktes oder sogar darüber hinaus erhitzt. Der Schmelzpunkt für Cs_2NaFeF_6 wurde mittels Differentialthermoanalyse zu 775 ± 5°C bestimmt. Dementsprechend fielen die Verbindungen meist gut kristallisiert an. Ihre Farben entsprachen der Erwartung: die Al-, Ga- und Fe-Verbindungen waren farblos, beim Zerreiben weiß. Die eisenhaltigen Präparate zeigten immer einen Stich ins Graue. Die Cr- und V-Verbindungen waren grün.

$CsNaCoF_6$ sollte eigentlich durch Fluorierung der Verbindung $Cs_2Na[Co(NO_2)_6]$ dargestellt werden. Dieses in der Literatur beschriebene Komplexsalz [191] war jedoch nicht rein zu isolieren. Daher wurde stattdessen $Cs_3Co(NO_2)_6$ durch Fällen von $Na_3Co(NO_2)_6$ (p.a., Merck) mit CsCl hergestellt (Analyse: gef. 8.15% Co, ber. 8.03; komplexometrisch) und dieses im 2:1-Gemisch mit $Na_3Co(NO_2)_6$ im Fluorstrom bei 500° fluoriert. Da nach etwa fünfstündiger Reaktionsdauer das Produkt noch nicht homogen aussah, wurde es nach dem Abkühlen nochmals zerrieben und weitere vier Stunden fluoriert. Die gesamte Gewichtsänderung war jetzt natürlich nur ein ungenaues Maß für die Vollständigkeit der Reaktion, jedoch entsprach die Analyse des nun homogenen, hellblauen Pulvers der Zusammensetzung Cs_2NaCoF_6. Die Analysenergebnisse aller hier dargestellten Verbindungen sind in C II 2, S.142 zusammengestellt.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, daß die Verbindung Cs_2NaFeF_6 auch noch auf andere Weise durch Umsetzung von $Cs_2Na[Fe(CN)_6]$ im Fluorstrom bei 300° dargestellt wurde (vgl.VIII 2, S.82). Im Gegensatz zu den hexagonal kristallisierenden Fluoriden der Zusammensetzung Cs_2NaMF_6, die sich durch Präparation bei höherer Temperatur und auch im Falle des Co-Salzes durch Fluorierung bei 500° ergaben, zeigte das so gewonnene Produkt die Struktur des kubischen Elpasoliths. Erst beim Erhitzen über den mittels DTA zu 790±5°C gefundenen Schmelzpunkt hinaus kristallisierte beim Abkühlen die im folgenden beschriebene hexagonale Phase aus.

2. Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgenpulverdiagramme der Verbindungen Rb_2LiMF_6 und Cs_2NaMF_6 ließen sich alle mit den in Tab. IV-1 angegebenen Gitterkonstanten hexagonal-rhomboedrisch indizieren (beobachtete Auslöschungsbedingung: Reflexe nur vorhanden für $-h+k+\ell = 3n$). Ein charakteristisches Diagramm ist in Abb. IV-1 gezeigt, die Auswertung und Indizierung aller Aufnahmen findet sich in C II 2, S.147. Als Fremdlinien fanden sich bei allen Präparaten stets auch zumindest der stärkste Reflex der entsprechenden Kryolithe Rb_3MF_6 bzw. Cs_3MF_6, was auf die hohe

Tab. IV-1

Hexagonale Elpasolithe vom Cs_2NaCrF_6-Typ

Die Verbindungen sind nach fallendem Toleranzfaktor geordnet. Die Molvolumina der binären Fluoride sind mittels der in Crystal Data [59] angegebenen Gitterkonstanten berechnet.

Trigonal-rhomboedrisch, Raumgruppe R $\bar{3}$m; hexagonale Aufstellung, z= 6								
Verbindung	Toleranz-Faktor	Gitterkonstanten Å		c/a	Molvolumina [cm³]		Dichte [g/cm³]	
		a ±.005	c ±.05		Verbindg.	Σ bin.Flu.	gem.	ber.
Rb_2LiAlF_6	1.047	5.797	28.03	4.835	81.89	90.01	3.85	3.89
Rb_2LiCrF_6	1.025	5.863	28.61	4.880	85.50	92.44	3.93	4.02
Rb_2LiGaF_6	1.024	5.862	28.59	4.877	85.41	92.07	4.24	4.23
Rb_2LiVF_6	1.019	5.891	28.81	4.896	87.01	95.00	3.87	3.94
Rb_2LiFeF_6	1.017	5.889	28.75	4.882	86.68	95.17	4.15	4.01
Cs_2NaAlF_6	1.052	6.166	29.78	4.830	98.43	106.79	4.28	4.37
Cs_2NaCoF_6	1.032	6.234	30.20	4.844	102.03	109.77	--	4.53
Cs_2NaCrF_6	1.031	6.231	30.24	4.853	102.07	109.22	4.41	4.46
Cs_2NaGaF_6	1.030	6.223	30.19	4.851	101.64	108.85	4.52	4.65
Cs_2NaVF_6	1.025	6.265	30.49	4.867	104.04	111.78	4.31	4.36
Cs_2NaFeF_6	1.024	6.267	30.48	4.864	104.07	111.95	4.36	4.41

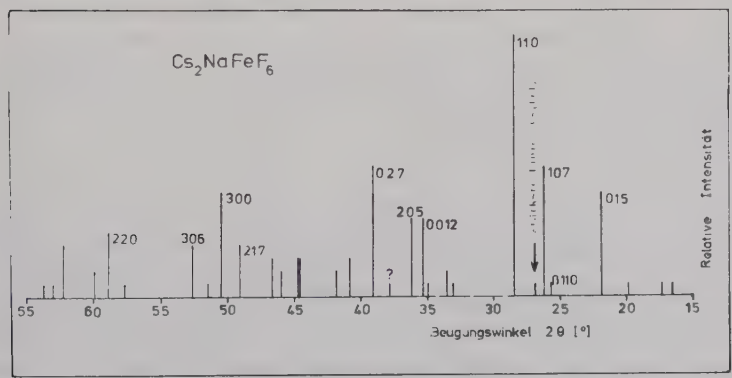


Abb. IV-1

Strichdiagramm der Röntgenaufnahme von Cs_2NaFeF_6 (Cu-K-Str.)

Bildungstendenz dieser Verbindungen hindeutet und auch schon anderswo beobachtet wurde ([179] sowie Kap. IV 5 b).

Bei Annahme von 6 Formeleinheiten in der (hexagonal aufgestellten) Elementarzelle stimmen die gemessenen Dichten mit den berechneten befriedigend überein (vgl. Tab. IV-1). Eine Ausnahme bildet wieder das Rb_2LiFeF_6, insofern, als hier die pyknometrisch gefundene Dichte höher als die aus den Gitterkonstanten berechnete liegt. Dies ist auf die auch analytisch belegte Unreinheit der Probe auf Grund des oben erwähnten hohen Glühverlustes bei der Darstellung zurückzuführen. Der Vergleich der berechneten Molvolumina zeigt, dass sich die hergestellten quaternären Verbindungen aus den binären Komponenten unter einer für alle Präparate ungefähr gleichen Volumenkontraktion von 7-8% bilden (vgl. Tab. IV-1).

Der Gang der Molvolumina innerhalb der Verbindungsreihen Rb_2LiMF_6 und Cs_2NaMF_6 entspricht etwa dem Gang der Radien der dreiwertigen Ionen M. Eine Umstellung käme danach allenfalls bei Ga^{3+} gegenüber Cr^{3+} bzw. Co^{3+} in Frage, während V^{3+} und Fe^{3+} in den untersuchten Verbindungen offenbar praktisch gleich groß sind. Die in der Tabelle angegebenen Toleranzfaktoren, denen die Ionenradien von Shannon und Prewitt [163] zugrunde liegen, ändern sich wegen des im Nenner stehenden M^{3+}-Radius natürlich gegenläufig zu den Molvolumina.

Von den hexagonalen Varianten der Perowskitstruktur ausgehend (vgl. I, S. 8) weist das Verhältnis $c/a \approx 4.8$ der hier beschriebenen Verbindungen Rb_2LiMF_6 und Cs_2NaMF_6 auf eine 12-Schichtenstruktur hin, wie sie von Babel [14] bereits vor längerer Zeit für das auch hier aufgeführte Cs_2NaCrF_6 gefunden wurde. Inzwischen wurde auch von anderer Seite über Fluoride dieser Zusammensetzung berichtet. Die Ergebnisse von Alter und Hoppe [1] stehen mit unseren Befunden in Einklang. Im Gegensatz dazu wurde jedoch von de Kozak [114] die Verbindungen Rb_2LiCrF_6 und Cs_2NaCrF_6 monoklin, von Grojtheim, Holm et al. [75] die Verbindung Rb_2LiAlF_6 orthorhombisch beschrieben. Ein Strukturvorschlag fehlt in beiden Fällen.

Zur weiteren Absicherung der von Babel [14] an Cs_2NaCrF_6 grob bestimmten ($R \approx 15\%$) und für Verbindungen Rb_2LiMF_6 und Cs_2NaMF_6 verallgemeinerten Struktur sollte noch eine Strukturverfeinerung erfolgen, aus der genauere Einzelheiten, wie Abstände und Verzerrungen, zu entnehmen waren. Bei der vorgenanntenVerbindung war das durch die relativ schlechten, aus Filmaufnahmen stammenden, Intensitätsdaten erschwert. Für die somit neu erforderlichen Aufnahmen und die vollständige röntgenographische Strukturbestimmung wurde die Verbindung Cs_2NaFeF_6 gewählt, insbesondere da auch die Abstandsverhältnisse Fe-F im Vergleich zu früheren, in diesem Arbeitskreis ermittelten Strukturen interessierte [15,180,80]. Zudem ist die Eisenverbindung der Mössbauer-Spektroskopie zugänglich, mit deren Hilfe z.Zt. noch die Umwandlung der hier beschriebenen hexagonalen Cs_2NaFeF_6-Phase in die unter Druck erhältliche kubische Modifikation (vgl. VII 3) untersucht wird.

3. Strukturbestimmung an Cs_2NaFeF_6

Datensammlung. Für die Strukturbestimmung an Cs_2NaFeF_6 wurde ein plättchenförmiger, farbloser Einkristall ausgewählt, der bei 0.1 mm Dicke ein unregelmäßiges Vieleck als Umriß zeigte (Abmessungen etwa 0.2 x 0.2 mm). Vorausgegangene Untersuchungen unter dem Polarisationsmikroskop ergaben völlige Auslöschung senkrecht zur Ebene des Plättchens; bei Annahme des hexagonalen Kristallsystems steht deshalb die c-Achse ebenfalls senkrecht zu der Plättchenebene. Anschließende Filmaufnahmen (Präzessionskamera, Mo-Strahlung) ergaben eine trigonal-rhomboedrische Elementarzelle mit den später verfeinerten Gitterkonstanten

$$a = 6.26_7 \pm .007, \quad c = 30.48 \pm .01\,\text{Å}$$

bei hexagonaler Aufstellung bzw.

$$a = 10.78_5\,\text{Å}, \quad \alpha = 33.78^\circ$$

bei rhomboedrischer Aufstellung.

Die Diagramme wiesen die Lauesymmetrie $\bar{3}m$ auf. Außer der Bedingung $-h+k+\ell = 3n$ für ein 'obvers' [99] orientiertes Rhomboeder waren keine weiteren systematischen Auslöschungen zu erkennen. Alle nachfolgenden Angaben beziehen sich auf die

hexagonale Aufstellung in der genannten Orientierung.

Die Sammlung der Intensitäten erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Typ CAD4 der Fa. Enraf-Nonius, Delft) mit monochromatisierter Mo-Strahlung. Unter Aussparung der systematischen Auslöschungen wurden innerhalb einer Kugelschale von $3 < \vartheta < 30^{\circ}$ alle Reflexe im Indexbereich h= -8 bis +8, k= 0 bis +8 und ℓ= 0 bis +42 erfasst. Gemessen wurde in Form eines $\omega - {}^{5}/_{3}\,\vartheta$ -scans, wobei sich die Zählzeiten innerhalb einer vorgewählten Maximalzeit von 3 min nach der Intensität der Reflexe richteten. Der Untergrund wurde zu beiden Reflexseiten mit einem Viertel der jeweiligen Zählzeit registriert.

Auf diese Weise wurden insgesamt 1057 Reflexe vermessen (durch einen Magnetbandfehler gingen leider alle Reflexe hk0 verloren). Die Nettointensitäten wurden durch eine Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur [128] in relative Strukturfaktoren F_{rel} umgewandelt. Es schloss sich eine Absorptionskorrektur (linearer Absorptionskoeffizient $\bar{\mu}$ = 134 cm^{-1}) nach dem Gauss'schen Näherungsverfahren an [61], wobei 8,7 und 5 Integrationspunkte in den entsprechenden Richtungen ≈[100],≈[120] und [001] im Kristall benutzt wurden. Schließlich wurde noch das Mittel der symmetrieäquivalenten Reflexe gebildet [78], sodaß der endgültige Datensatz 420 Werte F_{rel} umfasste; zwölf von ihnen hatten F_{rel}= 0. Alle bis hierher erforderlichen Rechnungen wurden auf der TR4 der Zentralen Rechenanlage Marburg durchgeführt.

<u>Ausgangsmodell und Verfeinerung.</u> Da neben den Untersuchungen an Cs_2NaCrF_6 [12,14] auch noch die vollständige Strukturbestimmung der Verbindung Ba_2NiTeO_6 [111] vorlag, die eine analoge Struktur in der Reihe der Oxyde darstellt, gelang die hier anstehende Aufklärung der Struktur von Cs_2NaFeF_6 sehr leicht nach der 'trial-Methode'. Von den nach den systematischen Auslöschungen möglichen Raumgruppen (u.a. noch R32 und R3m) wurde in Uebereinstimmung mit den oben erwähnten Strukturen die zentrosymmetrische Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166 [99]) ausgewählt. Die durch Dichtemessung bestätigten 6 Formeleinheiten in der Elementarzelle, entsprechen 6Fe-, 6 Na-, 12 Cs- und 36 F-Ionen.

Diese wurden in folgender Weise auf die Punktlagen der genannten Raumgruppe verteilt (Positionsbezeichnung nach Wykoff, hexagonale Aufstellung):

3	Fe(1)	in	3a	0 0 0			
3	Fe(2)	in	3b	0 0 $\frac{1}{2}$			
6	Na	in	6c	0 0 z	mit	z= 10/24= .4167	
6	Cs(1)	in	6c	0 0 z	mit	z= 3/24= .1250	
6	Cs(2)	in	6c	0 0 z	mit	z= 7/24= .2917	
18	F(1)	in	18h	x $\bar{x}$ z	mit	x= .15	z= 11/24= .4583
18	F(2)	in	18h	x $\bar{x}$ z	mit	x= .17	z= 14/24= .5833

Die auf der rechten Seite angegebenen Werte für die freien z-Parameter sind die idealen Lagen entsprechend einem Modell, das die Struktur durch die Abfolge von zwölf dichtest gepackten Schichten CsF_3 mit den kleinen Kationen in F_6-Oktaederlücken zwischen ihnen beschreibt. Zusammen mit den angegebenen x-Parametern für die Fluorlagen, die der erwähnten Ba_2NiTeO_6-Struktur entnommen wurden, dienten diese Parameter als Ausgangswerte für die sich anschließende Lageverfeinerung. Die notwendigen Rechnungen erfolgten auf einer IBM 370/145 des Fachbereichs Geowissenschaften der Uni Marburg mit den Programmen des X-Ray-Systems [169], insbesondere dem Verfeinerungsprogramm ORFLS [41].

Zunächst wurden individuelle isotrope Temperaturfaktoren (Anfangswerte B= 1.0 Å^2) sowie die z-Parameter zu Verfeinerung freigegeben. Die F_{rel}= 0 wurden dabei genau wie die übrigen Reflexe bei der Verfeinerung berücksichtigt. Der R-Faktor $R= [\Sigma|F_o-|F_c||]/\Sigma F_o$, der die mittlere Abweichung der (vorzeichenlosen) beobachteten Strukturfaktoren F_o ($F_o=k\cdot F_{rel}$, k: Skalierungsfaktor) gegenüber den berechneten Werten F_c zum Ausdruck bringt, erniedrigte sich innerhalb von fünf Zyklen von 0.7 auf 0.11. Danach wurden die vier stärksten Reflexe als extinktionsverdächtig ausgeschieden, sowie für Fe und Cs anisotrope Temperaturfaktoren freigegeben. Genauso, wie die x-Parameter

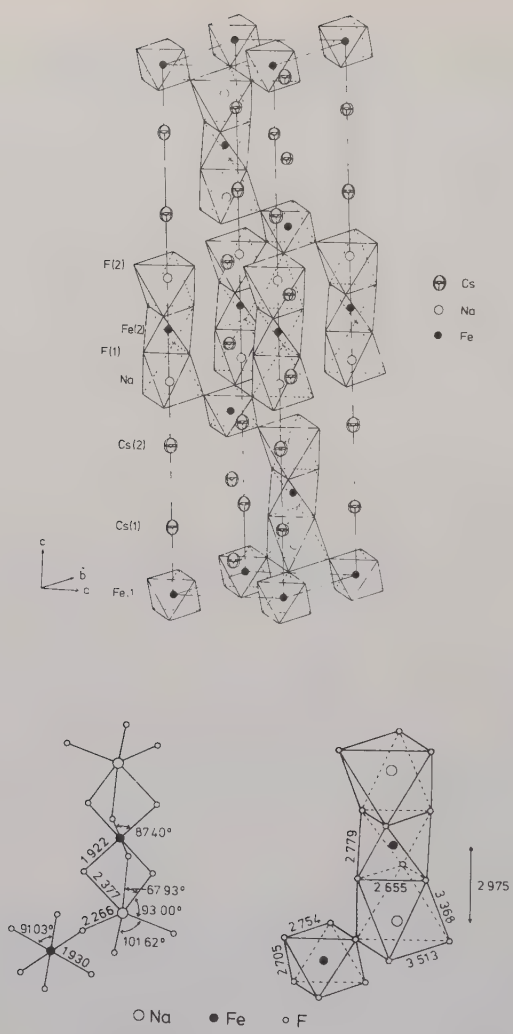


Abb. IV-2

Die Struktur von Cs_2NaFeF_6

<u>oben:</u> Darstellung der gesamten Elementarzelle. Die Zeichnung erfolgte mit dem Programm ORTEP [104]. Das Cs-Ion ist durch sein thermisches Schwingungsellipsoid (97% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) dargestellt. Die Verknüpfung der Oktaeder ist schematisch angedeutet.

<u>unten:</u> Detail der Zelle mit einer charakteristischen Baugruppe.

der beiden Fluorlagen in Form von $x = \bar{x}$ voneinander abhängig sind, besteht auch zwischen den anisotropen Temperaturfaktoren wegen der Punktlagensymmetrie der betrachteten Atome eine Beziehung der Art $B_{11} = B_{22} = 2B_{12}$ und $B_{13} = B_{23} = 0$ [144]. Da das benutzte Programm in der vorhandenen Fassung keine voneinander abhängigen Parameter verfeinern konnte, wurde dies schrittweise versucht: Jeweils nur einer der abhängigen Parameter (x_F oder B_{11}) wurde freigegeben, danach der Mittelwert aus verfeinertem und altem Wert gebildet, dieser festgehalten und dann die übrigen freien Parameter (z, B_{33} usw.) verfeinert (vgl. ähnliches Vorgehen bei der Strukturbestimmung von K_2CuF_4, B 3, S.122).

Nach einer Reihe von Verfeinerungszyklen ergab sich schließlich keine Aenderung bei den abhängigen Parametern mehr; ebenso war die Verschiebung der übrigen Parameter kleiner als die zugehörige Standardabweichung. Der R-Faktor für die 416 Reflexe nahm dabei einen Wert von R= 0.03 an, der sich durch den Einschluß der vier ausgeschiedenen Reflexe nur unwesentlich erhöhte. Die resultierenden Lage- und Temperaturparameter sind in Tab. IV-2 mit den dazugehörigen Standardabweichungen angegeben. Die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren finden sich in C IV 1, S. 158. Zur Berechnung der Strukturfaktoren wurden die Atomformfaktoren von Cromer und Waber [54] benutzt.

Diskussion der Struktur. Die Struktur von Cs_2NaFeF_6 ist in Abb. IV-2 gezeigt. Sie kann als dichteste Packung von CsF_3-Schichten mit der Stapelfolge hhcc entlang [001] aufgefasst werden. h und c bezeichnen dabei Schichten, die gegenüber Nachbarschichten wie in einer hexagonal oder kubisch dichtesten Packung angeordnet sind. Während Cs(1) und F(1) nahezu in einer Ebene liegen, ist die Schicht aus Cs(2) und F(2) aufgerauht, indem das Cs-Ion um 0.51 Å aus der Ebene der umgebenden F-Ionen herausgerückt ist. Eine ähnliche Wellung der Schichten fand sich auch beim Ba_2NiTeO_6 [111]. Die nur durch Fluor gebildeten oktaedrischen Lücken zwischen den Schichten werden in geordneter Verteilung durch Na und Fe besetzt. Dadurch werden Gruppen von jeweils drei über Flächen verknüpften Oktaedern gebildet, von denen das mittlere durch Fe, die beiden endständigen durch Na besetzt sind. Ein weiteres FeF_6- Einzel-

Tab. IV-2

Mittels Verfeinerung erhaltene Atomlagen x y z und Temperaturfaktoren (in Å^2) für die asymmetrische Einheit von Cs_2NaFeF_6.

Die Standardabweichung ist als Unsicherheit der letzten Stelle(n) in Klammern angegeben. Die anisotropen Temperaturfaktoren B_{ij} beziehen sich auf den Ausdruck

$$\exp\left[-\tfrac{1}{4}\left(B_{11}ha^{*2} + \ldots + 2B_{12}hka^{*}b^{*} + \ldots\right)\right]$$

Wegen der Punktlagensymmetrie der Fe- und Cs-Atome gilt $B_{11} = B_{22} = 2B_{12}$ und $B_{13} = B_{23} = 0$

Atom	Punktlage	x	y	z	B bzw B_{11}	B_{33}
Fe(1)	3a	0	0	0	.485(62)	.446(52)
Fe(2)	3b	0	0	1/2	.703(78)	.538(56)
Na	6c	0	0	.40250(14)	1.104(63)	
Cs(1)	6c	0	0	.12777(2)	1.092(26)	1.282(3)
Cs(2)	6c	0	0	.28126(2)	1.168(26)	1.584(3)
F(1)	18h	.14124(73)	$-\bar{x}$	.46198(11)	1.453(55)	
F(2)	18h	.18684(76)	$=\bar{x}$	.63077(11)	1.682(59)	

Tab. IV-3

Einige Abstände in der Struktur von Cs_2NaFeF_6 (in Å). Weitere Werte und die Winkel im Oktaeder entnehme man der Abb. IV-2 unten.

In Klammern ist jeweils die Zahl symmetrieäquivalenter Abstände aufgeführt.

		Mittlerer Abstand	
Fe(1) - F (2)	1.930 ± .004 (6x)	1.926	
Fe(2) - F (1)	1.922 ± .004 (6x)		
Na - F (1)	2.377 ± .008 (3x)	2.322	
Na - F (2)	2.266 ± .008 (3x)		
Cs(1) - F (1)	3.137 ± .005 (3x)	3.188	
Cs(1) - F (1)	3.146 ± .005 (6x)		
Cs(1) - F (2)	3.220 ± .005 (3x)		
Cs(2) - F (1)	3.130 ± .005 (3x)		
Cs(2) - F (2)	3.180 ± .005 (6x)		
Cs(2) - F (2)	3.362 ± .005 (3x)		
Fe(1) - Na	4.186 ± .002	(eckenverknüpfte Oktaeder)	
Fe(2) - Na	2.975 ± .004	(flächenverknüpfte Oktaeder)	

Zum Vergleich: Höhe einer Oktaederschicht = $\frac{c}{12}$ = 2.54

Mittlerer F-F-Abstand im Fe-Oktaeder 2.723
im Na-Oktaeder 3.226

Tab. IV-4

Vergleich einiger mittlerer Abstände bekannter Strukturen mit den bei Cs_2NaFeF_6 gefundenen (in Å)

Verbindung	Abstand				Lit.
	Fe - F	Cs - F	Na - F	F - F *)	
FeF_3	1.92			2.72	85
NaF			2.310		
K_2NaFeF_6	1.910		2.252	2.701	110
Cs_2NaFeF_6	1.926	3.188	2.322	2.723	diese Arb.
$CsFeF_4$	1.93	3.25		2.73	15
$Cs_3Fe_2F_9$	1.95	3.22		2.72	180

*) im Fe-Oktaeder.

oktaeder verbindet sechs dieser Dreiergruppen über Ecken. Diese charakteristische Baugruppe: Einzeloktaeder-Dreierblock, die sich in der Elementarzelle in rhomboedrischer Abfolge wiederholt, ist in Abb. IV-2 unten nochmals im Detail gezeigt. Obwohl also flächenverknüpfte Oktaeder vorliegen, sind die dreiwertigen Ionen M (in unserem Falle Fe) isoliert voneinander. Magnetisch konnte dieses Autreten isolierter MF_6-Oktaeder am Beispiel der Verbindung Cs_2NaVF_6 durch ein Fehlen von Wechselwirkungen ebenfalls wahrscheinlich gemacht werden [13].

Auffallend an der Struktur ist weiterhin die beträchtliche Verrückung der Na-Ionen aus den Zentren der Oktaeder, die das mittlere Fe-Oktaeder flankieren. Gegenüber der Höhe einer Oktaederschicht von $c/_{12}$ = 2.54Å beträgt der Abstand Fe-Na hier 2.975 Å. Die Abstossung zwischen diesen beiden Teilchen äußert sich auch in einer starken Verzerrung der NaF_6-Oktaeder und damit sehr unterschiedlichen Na-F-Abständen, da die F-Ionen auf der dem Fe abgewandten Seite durch das nahegerückte Na-Teilchen auseinandergedrückt werden.

Dagegen ist das mittlere, mit Fe besetzte Oktaeder der Dreiergruppe nur leicht trigonal verzerrt, was sich in den unterschiedlichen F-F-Abständen von 2.779Å zwischen und 2.655 Å in den dichtesten CsF_3-Schichten bemerkbar macht. Zur besseren Abschirmung der sich gegenüberstehenden Kationenladungen sind offensichtlich die Oktaederflächen zwischen Fe und Na stark kontrahiert. Der F-F-Abstand erreicht so den Wert der Radiensumme der Fluorid-Ionen (2.66Å). Aehnliche oder sogar noch stärkere Kontraktionen wurden auch schon bei anderen flächenverknüpften Oktaedern beobachtet, so etwa bei $RbNiF_3$ (F-F= 2.65 Å [9]) und bei $Cs_3Fe_2F_9$ (F-F= 2.50Å [180]). Das eckenverknüpfte FeF_6-Oktaeder der Cs_2NaFeF_6-Struktur ist fast regulär. In beiden Oktaedern sind die Fe-F-Abstände innerhalb der Fehlergrenze mit 1.922Å und 1.930Å gleich. Die Cs-Ionen sind zwölffach von F koordiniert, jedoch mit jeweils drei verschiedenen Abständen. Die Abstände in der Struktur von Cs_2NaFeF_6 sind in Tab. IV-3 zusammengefasst und ordnen sich insgesamt gut den bei anderen Verbindungen gefundenen ein, wie in Tab. IV-4 an einigen Beispielen gezeigt ist.

Während das Schwingungsellipsoid von Fe, das sich aus den anisotropen Temperaturfaktoren ergibt, relativ klein ist, ist dasjenige von Cs größer und deutlich entlang der c-Achse elongiert. In dieser Schwingung senkrecht zu den dichtesten Schichten kommt die erhöhte Bewegungsfreiheit der großen Alkaliionen in der im Vergleich zum kubischen Elpasolith 1-dimensional geweiteten Struktur dieser hexagonalen Elpasolithvariante zum Ausdruck. Der anisotrope Charakter der Struktur zeigt sich auch im eingangs erwähnten plättchenförmigen Habitus des untersuchten Einkristalls.

4. Ligandenfeldspektrum von Cs_2NaCoF_6 *)

Zur näheren Charakterisierung der Verbindung Cs_2NaCoF_6 mit dreiwertigem Kobalt wurde ihr Ligandenfeldspektrum aufgenommen und interpretiert.

---

*) Herrn Dipl.-Chem. P. Köhler sei an dieser Stelle für die Aufnahme und freundliche Hilfe bei der Interpretation des Spektrums gedankt.

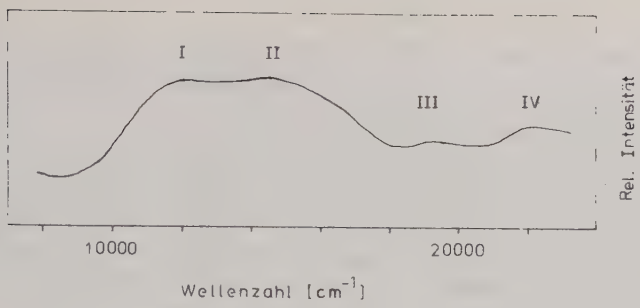


Abb. IV-3

Reflexionsspektrum von Cs_2NaCoF_6

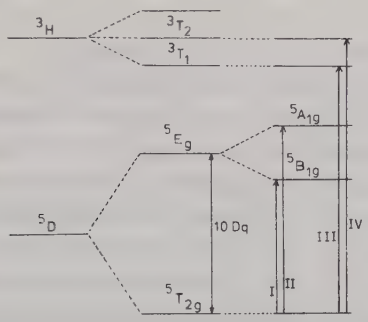


Abb. IV-4

Termschema für Co(III) im schwachen oktaedrischen Ligandenfeld. Die geringe Jahn-Teller-Aufspaltung des Grundzustandes ist nicht dargestellt. Die eingezeichneten Uebergänge beziehen sich auf die gemessenen Banden.

Tab. IV-5

Beobachtete Ligandenfeldübergänge bei Co(III)-Fluoriden (in cm^{-1})

	I	II	III	IV	
Cs_2NaCoF_6	12000	14600	19200	22100	diese Arbeit
K_2NaCoF_6	11800	14400	19200	-	[48]

Der Grundzustand ^5D von Co(III) (6 d-Elektronen) spaltet im schwachen oktaedrischen Ligandenfeld der F-Ionen in einen dreifach bahnentarteten $^5T_{2g}$- (Besetzung $t_{2g}^4\ e_g^2$) und einen zweifach bahnentarteten ^5E_g-Zustand (Besetzung $t_{2g}^3\ e_g^3$) auf. Nach dem Jahn-Teller-Theorem [100] sind diese Zustände jedoch instabil: die sich daraus ergebende Aufspaltung in einfach bahnentartete Folgeterme ist bei dem $^5T_{2g}$-Grundzustand sehr gering und kann deshalb hier vernachlässigt werden. Weit stärker äußert sich die Aufspaltung im Form eines dynamischen Jahn-Teller-Effektes jedoch bei dem angeregten ^5E_g-Term, sodaß für $[CoF_6]^{3-}$ zwei Quintett-Quintett-Uebergänge zu erwarten sind [154]. Das Termschema für Co(III) im schwachen Ligandenfeld ist in Abb. IV-4 skizziert.

Das in Abb. IV-3 gezeigte Reflexionsspektrum von Cs_2NaCoF_6 wurde auf einem selbst registrierenden Zeiss-Spektralphotometer DMR 21 aufgenommen. Zwei starke und breite, allerdings nur wenig aufgespaltene Banden treten bei 12000 bzw. 14600 Wellenzahlen auf und sind den erwähnten Quintett-Quintett-Uebergängen zuzuordnen. Der Ligandenfeldaufspaltungsparameter berechnet sich aus ihnen nach dem Schwerpunktsatz zu $10D_q = 13300\ cm^{-1}$ und liegt damit im selben Bereich wie für die MF_6^{3-} Oktaeder anderer M^{3+} -Ionen der 3d- Reihe. Bei höheren Wellenzahlen ließen sich noch zwei weitere Banden beobachten, die auf Grund ihrer geringeren Intensität wahrscheinlich spinverbotenen Uebergängen zuzuschreiben sind. Diese sind im Termschema der Abb. IV-4 ebenfalls angegeben.

Von Cotton und Meyers [48] sind die Ligandenfeldspektren einiger anderer Co(III)-Verbindungen publiziert worden. In Tab. IV-5 sind davon die bei K_2NaCoF_6 gefundenen Bandenlagen den von uns bei der Verbindung Cs_2NaCoF_6 beobachteten gegenübergestellt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen die Werte überein. Die hexagonale Verzerrung der Kristallstruktur von Cs_2NaCoF_6 gegenüber dem kubischen Elpasolith K_2NaCoF_6 macht sich also hinsichtlich der elektronischen Umgebung des dreiwertigen Ions praktisch nicht bemerkbar bzw. geht in der großen Breite der Banden unter.

5. Weitere Verbindungen

Nach den vorerwähnten Verbindungen der Zusammensetzung Rb_2LiMF_6 und Cs_2NaMF_6 soll hier noch kurz auf einige Vertreter der Verbindungstypen Cs_2LiMF_6 und Tl_2LiMF_6 eingegangen werden. Hier wurde z.T. abweichendes Verhalten gegenüber der erwarteten Struktur bzw. Verbindungsbildung beobachtet.

a. Cs_2LiGaF_6 mit Cs_2NaCrF_6-Struktur

Die Verbindung Cs_2LiGaF_6, mit einem Toleranzfaktor von 1.10, kristallisiert überwiegend nicht mehr in der Struktur von Cs_2NaCrF_6, sondern in einem eigenen Typ, der in Kap. V beschrieben wird. Jedoch fanden sich bei röntgenographischen Untersuchungen von Kristallen dieser Verbindung auch einige wenige Exemplare, die nach Symmetrie und Gitterkonstanten eindeutig dem Cs_2NaCrF_6-Typ zuzuordnen waren. Im Pulverdiagramm der Präparatansätze traten die entsprechenden Linien freilich nicht auf. Daraus folgt, daß die zugehörige rhomboedrische Cs_2LiGaF_6-Modifikation mengenmäßig nicht ins Gewicht fällt. Aus den Aufnahmen der isolierten Einkristalle wurden folgende Gitterkonstanten für die hexagonale Aufstellung gefunden:

$a = 6.17$, $c = 29.80$ Å $c/a = 4.83$

b. Versuche zur Darstellung von Verbindungen Tl_2LiMF_6

Für Verbindungen der Zusammensetzung Tl_2LiMF_6 (M^{3+} = Al, Ga, Cr, V, Fe) sollte man an sich erwarten, daß sie wegen der ähnlichen Ionenradien von Tl^+ und Rb^+ (1.50 bzw. 1.49 Å für KZ VI [163]) wie die entsprechenden Verbindungen Rb_2LiMF_6 im Cs_2NaCrF_6-Typ kristallisieren. Aber obwohl Tl(I)-Verbindungen mit der verwandten kubischen Elpasolithstruktur existieren [45,115,179,13], gelang es nicht, durch Tempern der binären Fluoride einheitliche Präparate Tl_2LiMF_6 zu erhalten.

Wie sich durch Röntgenpulveraufnahmen nachweisen ließ, ergab sich stattdessen immer nur ein Gemisch der entsprechenden Kryolithe Tl_3MF_6 und Li_3MF_6. Wegen der Flüchtigkeit von TlF konnten die Reaktionen im offenen System nur bei maximal 400° durchgeführt werden. Aber selbst mehrstündiges Erhitzen des erwähnten Gemisches $2\ Tl_3MF_6 + Li_3MF_6$ auf 800° in zugeschweissten Platinampullen führte nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Auch de Kozak [114] berichtet, daß es nicht gelang, die Verbindung Tl_2LiCrF_6 darzustellen.

Erst bei Anwendung höherer Drucke bildeten sich Verbindungen der Zusammensetzung Tl_2LiMF_6 in Form metastabiler Phasen vom Cs_2NaCrF_6-Typ. Diese Hochdruckversuche sind in Kap. VII 4, S.75 , näher beschrieben.

V Hexagonale Elpasolithe mit Cs_2LiGaF_6-Struktur

Uebersicht

Es wurden die Verbindungen Cs_2LiMF_6 (M^{3+}= Al,Cr,Ga) mit Toleranzfaktoren $1.102 < t < 1.127$ hergestellt und röntgenographisch untersucht. Sie kristallisieren in einer 2-Schichten-Struktur mit rein hexagonaler Abfolge dichtest gepackter Schichten CsF_3. Als charakteristische Baueinheiten treten Ketten flächenverknüpfter Oktaeder auf, deren Zentren abwechselnd durch M und Li besetzt sind und die durch Cs-Ionen zusammengehalten werden. Die Struktur, die der von $CsNiF_3$ sehr nahe steht, wurde am Beispiel der Verbindung Cs_2LiGaF_6 mittels Einkristalluntersuchungen aufgeklärt (RG $P\bar{3}m1$, z= 1, a= 6.24_9, c= 5.08_6 Å , R= 0.108 für 159 beobachtete, symmetrieunabhängige Filmreflexe). Bei dem Versuch Cs_2LiAlF_6 aus wässriger Lösung darzustellen, wurde anstelle eines hexagonalen Elpasoliths die kubisch in einem modifizierten Pyrochlortyp kristallisierende Verbindung $CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$ erhalten.

1. Darstellung

Die Verbindungen Cs_2LiMF_6 (M^{3+}= Al, Cr, Ga) wurden durch mehrstündiges Erhitzen der entsprechenden binären Fluoride dargestellt. Die Präparation der Al- und Ga-Verbindung erfolgte unter Argon bei ca. 800°C und ergab in beiden Fällen ein mehrphasiges Produkt. Die Analyse der Röntgenpulverdiagramme (s.w.u.) zeigte, daß zwar zu ca. 90% Cs_2LiAlF_6, aber nur ca. 60% die Verbindung Cs_2LiGaF_6 entstanden war. Erst durch längeres Tempern des Ga-Präparates bei 400-500° im Hochvakuum konnte eine fast röntgenreine, einheitliche Phase erhalten werden. In ähnlicher Weise gelang die Darstellung der Cr-Verbindung nach 19-stündigem Erhitzen der binären Komponenten auf 620° im Hochvakuum. Die Präparation unter Argon, auch bei höheren Temperaturen, führte hier ebenfalls stets zu mehrphasigen Gemischen, die röntgenographisch nicht vollständig zu identifizieren waren.

Der Glühverlust bei der Darstellung der genannten drei Verbindungen lag in allen Fällen etwas über 1%, ihre Analysenwerte sind in Abschnitt C II 4, S.142 angegeben. Einzig das

Präparat Cs_2LiGaF_6 fiel in einigermaßen kristallisierter Form an, so daß hier die Möglichkeit zu Einkristalluntersuchungen bestand.

Die Herstellung der Al- und Ga-Verbindung, allerdings ebenfalls nur wieder im Gemisch mit anderen Phasen, gelang auch durch die Umsetzung von $1/2Al_2O_3+Cs_2CO_3+LiF$ bzw. von $GaF_3+2CsCl+LiCl$ bei 300° im Fluorstrom und anschließendes Tempern. Dasselbe Vorgehen bei entsprechenden Mischungen mit $CrCl_3$ führte zu Verbindungen mit vierwertigem Chrom (vgl.Abschn.4a,S.57)

Verbindungen Cs_2LiMF_6 mit Fe^{3+} und V^{3+} ließen sich mit keiner der erwähnten Methoden darstellen. Es resultierten stets mehrphasige Produkte, in denen die gewünschte Verbindung jedoch nicht identifiziert werden konnte. Die Fluorierung von $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$ führte ebenfalls nicht zum Ziel (vgl. Kap.VIII 2, S. 82) sondern ergab nach Aussage des Röntgenpulverdiagramms ein Gemisch der Kryolithe Cs_3FeF_6 und Li_3FeF_6.

Wenn sich das abweichende Verhalten der Fe- und V-Verbindungen vielleicht auch mit dem größeren Radius dieser Ionen gegenüber Al, Ga und Cr erklären lässt -ähnlich, wie die bei Verbindungen KMF_4 und $RbMF_4$ beobachteten Unterschiede [8,80]- so steht dem doch gegenüber, daß es auch nicht gelang, die Verbindung Cs_2LiCoF_6 mit dem kleineren Co-Ion zu synthetisieren. Durch die Umsetzung der entsprechende Chloride im F_2-Strom wurden in diesem Fall zwar homogen hellblaue Präparate erhalten, aber deren Röntgendiagramme zeigten nur diffuse Linien. Längeres Tempern in abgeschmolzenen Platin-Ampullen führte zu violetten Pulvern, die offensichtlich nur noch zweiwertiges Kobalt erhielten

Es soll hier noch erwähnt werden, daß unter Druck die Synthese der Verbindung Cs_2LiFeF_6 gelang. Allerdings kristallisiert sie dann nicht im hier beschriebenen Cs_2LiGaF_6-Typ, sondern in der 12L-Cs_2NaCrF_6-Struktur. Dies ist in Kap. VII 5, S.77 näher ausgeführt.

2. Röntgenographische Untersuchungen

In den Röntgenpulverdiagrammen der drei dargestellten Verbindungen Cs_2LiMF_6 (M^{3+}= Al, Cr, Ga) ließen sich neben den Reflexen unidentifizierter Phasen die Interferenzen einer hexagonalen Spezies mit den in Tab. V-1 angegebenen Gitterkonstanten indizieren (Auswertung der Diagramme in C III 3). Bei Annahme von einer Formeleinheit in der Elementarzelle stimmen die berechneten Dichten befriedigend mit den pyknometrisch gemessenen überein.

Von den hier erwähnten Verbindungen wird bereits in der Literatur berichtet. Chassaing [44] erhielt Cs_2LiGaF_6, gibt jedoch nichts näheres an. Holm [2] fand im Rahmen seiner Untersuchungen über das Phasendiagramm Cs_3AlF_6/Li_3AlF_6 die Verbindung Cs_2LiAlF_6. Die gemachten Angaben (orthorhombisch C-zentriert, a= 6.21, b= 10.72, c= 4.99 Å) entsprechen genau unseren Befunden, wenn man die hexagonale Zelle orthorhombisch beschreibt. De Kozak [114] erhielt die Verbindung Cs_2LiCrF_6 und beschrieb sie monoklin (a= 5.38_7, b= 6.24_9, c= 5.11_0 Å , β= 90.66°). Sieht man von dem monoklinen Winkel β ab, der sehr nahe bei 90° liegt, so stellen auch diese Ergebnisse nur eine andere Beschreibung der von uns gefundenen Metrik dar ($a_{hex} \approx b_{mkl} \approx 2/\sqrt{3} \cdot a_{mkl}$). Von beiden Autoren liegt weder eine Strukturbestimmung noch ein Modellvorschlag vor. Wir glauben deshalb, daß auf Grund der Aehnlichkeit der Pulverdiagramme die beiden letztgenannten Verbindungen isostrukturell mit Cs_2LiGaF_6 sind, über dessen Strukturbestimmung weiter unten berichtet wird.

Auffallend ist die geringe Volumkontraktion bei der Bildung der Verbindungen Cs_2LiMF_6 aus den binären Fluoriden. Bei Cs_2LiAlF_6 ist sie mit 1.5% noch am größten, macht aber bei der Cr- und Ga-Verbindung nur mehr 0.14% aus. Setzt man voraus, daß die Bildung ternärer oder quaternärer Verbindungen aus binären Komponenten begünstigt wird, wenn sie mit einer möglichst großen Verminderung des Molvolumens einhergeht, so erscheint die erschwerte bezw. nicht ganz vollständige Umsetzung zu den genannten hexagonalen Phasen verständlich.

Tab. V-1

Hexagonale Elpasolithe vom Cs_2LiGaF_6-Typ

Die Molvolumina der binären Fluoride sind mittels der in Crystal Data [59] angegebenen Gitterkonstanten berechnet.

Hexagonal (trigonal), Raumgruppe P $\bar{3}$m1, z = 1								
Verbindung	Toleranz-Faktor	Gitterk. [Å] ±0.05		c/a	Molvolumen [cm³]		Dichte [g/cm³]	
		a	c		Verbindg.	Σ bin. Flu.	gem.	ber.
$Cs_2Li\,Al\,F_6$	1.127	6.20_4	4.99_0	0.804	100.19	101.69	4.07	4.13
$Cs_2Li\,Cr\,F_6$	1.103	6.24_8	5.10_6	0.817	103.98	104.12	4.27	[illegible]
$Cs_2Li\,Ga\,F_6$	1.102	6.24_9	5.08_6	0.814	103.60	103.73	4.33	4.41

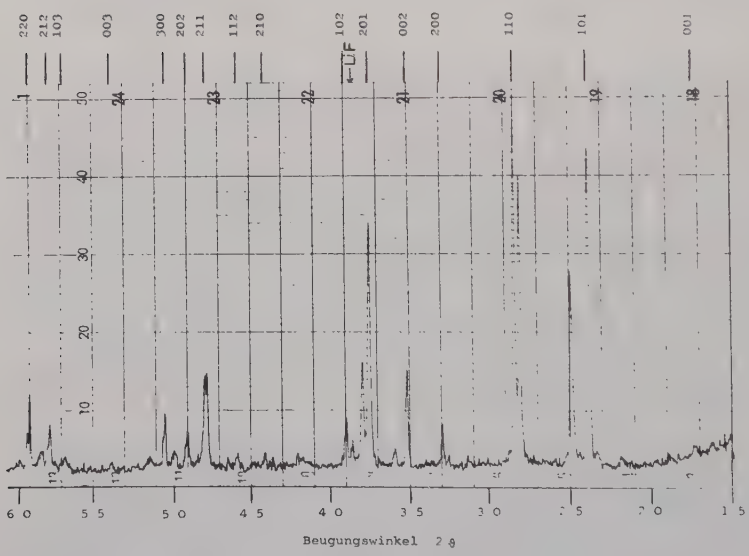


Abb. V-1

Röntgenpulverdiagramm (Cu-Kα-Strahlung) eines Cs_2LiGaF_6-Präparates.

Die zu Cs_2LiGaF_6 gehörige Indizierung ist oben angegeben.

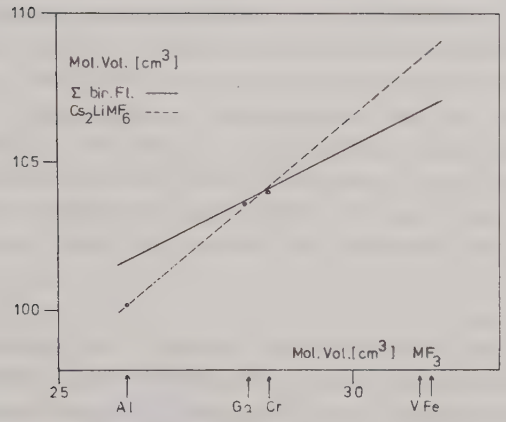


Abb. V-2

Molvolumen MF_3 gegen Molvolumen der Verbindungen Cs_2LiMF_6, extrapoliert. Zum Vergleich Σ der Molvolumina der binären Komponenten.

Vielleicht liegt darin der Grund, weshalb sich die V- und Fe-Verbindungen nicht gebildet haben: Unter der Annahme, daß die Molvolumina isostruktureller Verbindungen proportional zu den Molvolumina der sie aufbauenden Komponenten sind -ein Effekt, der bisher an vielen Verbindungsreihen beobachtet wurde, vgl. z.B. Kap. IV-, wäre nämlich die Bildung der beiden genannten Verbindungen mit einer Volumenweitung verbunden. Dies wird in Abb. V-2 verdeutlicht, wo einmal die Summe der Molvolumina der binären Fluoride ($2CsF+LiF+MF_3$), zum anderen die Molvolumina der erhaltenen Verbindungen Cs_2LiMF_6 (M= Al, Ga, Cr) gegen die jeweiligen Molvolumina von MF_3 aufgetragen sind. (Diese Auftragungsart für die Abszisse hat gegenüber den M^{3+}-Ionenradien den Vorteil, daß sie direkt meßbare Größen benutzt und nicht erst daraus abgeleitete und entsprechend mit Fehlern behaftete Radien). Eine lineare Extrapolation der zweiten Kurve ergibt für die V- und Fe-Verbindungen Cs_2LiMF_6 deutlich größere Volumina als für die Summe ihrer binären Komponenten. Gegen diese Betrachtungsweise wird man allerdings einwenden können, daß drei Punkte für eine Extrapolation zu wenig sind.

Während sich bei der Cr- und der getemperten Ga-Verbindung Cs_2LiMF_6 im Röntgenpulverdiagramm die erwähnten Fremdlinien nur in Form von Schultern und einigen sehr schwachen Reflexen bemerkbar machten, traten diese bei der Al- und noch mehr bei der ungetemperten Ga-Verbindung stärker hervor. Abb. V-1 zeigt neben der (indizierten) Cs_2LiGaF_6-Phase deutlich diese Fremdinterferenzen. Da auch beidesmal die zwei stärksten Linien von LiF gefunden wurden, könnten diese Fremdreflexe der bisher noch nicht beschriebenen Verbindung Cs_2GaF_5 zugeordnet werden.

Von Verbindungen $A_2M(III)F_5$ ist außer der Strukturbestimmung von Brosset [32] an Tl_2AlF_5 wenig bekannt. Bei Untersuchungen des hier interessierenden Systems CsF/GaF_3 konnte Chassaing [44] die Phase Cs_2GaF_5 nicht finden, erwähnt jedoch die Existenz von Rb_2GaF_5. Tl_2CrF_5 und Cs_2CrF_5 scheinen nach de Kozak [114] nicht zu bestehen, während die Präparation von Cs_2FeF_5 beschrieben wird [53].

Die im Pulverdiagramm von Cs_2LiGaF_6 gefundenen Fremdinterferenzen lassen sich fast alle tetragonal mit a= 8.98, c= 10.60 Å indizieren. Ob es sich dabei tatsächlich um Cs_2GaF_5 handelt, kann erst nach gezielten Darstellungsversuchen dieser Verbindung entschieden werden. Plausibel wäre die Bildung von Cs_2GaF_5 deshalb, weil die angestrebte Verbindung Cs_2LiGaF_6 sicherlich keine besonders hohe Gitterenergie besitzt (im Gegensatz etwa zu den kubischen Elpasolithen) und das System deshalb in die Bildung eines nur ternären Produktes ausweicht. Dazu kommt, daß LiF wegen seiner eigenen hohen Gitterenergie sowieso nicht sehr reaktionsfreudig ist. Aehnliches Verhalten zeigte bereits das System $TlF/LiF/MF_3$ (vgl. Kap. IV 5 b, S.41). Außerdem traten die Fremdlinien bei verschiedenen Ansätzen mit relativ zu den Interferenzen der jeweiligen hexagonalen Cs_2LiMF_6-Phase verschiedener Intensität auf und wurden bei längerem Tempern zunehmend schwächer. Dieses Verhalten läßt sich durch eine fortschreitende Reaktion in Richtung auf die quaternäre Verbindung deuten. Diese ist aber offensichtlich nur in einem engen Temperaturbereich rein zu erhalten und zerfällt bei stärkerem Erhitzen möglicherweise wieder in ternäre Komponenten. Allerdings ist auch nicht auszuschließen, daß die quaternäre Verbindung selbst in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen in verschiedenen polymorphen Modifikationen auftritt.

3. Strukturbestimmung an Cs_2LiGaF_6

Die im folgenden beschriebene Strukturbestimmung an Cs_2LiGaF_6 sollte die Untersuchung der hexagonalen Elpasolithvarianten auch auf Verbindungen ausdehnen, die in der hier behandelten Reihe $A_2A'MF_6$ die größten Toleranzfaktoren besitzen. Insbesondere interessierte die Analogie zu dem entsprechenden Endglied der hexagonalen Perowskite $CsNiF_3$ [16], auf die schon die Aehnlichkeit der Gitterabmessungen beider Verbindungsarten hinweist.

Datensammlung. Wie erwähnt, fiel nur das Präparat Cs_2LiGaF_6 so gut kristallisiert an, daß Einkristalluntersuchungen möglich waren. Neben größeren Brocken ohne Habitus fanden sich kleine, farblose Plättchen, die klar durchscheinend waren. Unter dem Polarisationsmikroskop löschten sie senkrecht zur Plättchenebene in allen Stellungen völlig aus, waren also optisch einachsig, was mit der Zuordnung zum hexagonalen System im Einklang steht. Nachdem sich mehrere Kristalle wegen Zwillingsbildung als nicht geeignet erwiesen hatten, wurde schließlich ein Kristall mit den angenäherten Abmessungen 0.15 x 0.10 x 0.05 mm zur Strukturbestimmung ausgewählt.

Auf einer Präzessionskamera (Mo-Kα-Strahlung) mit Integrationsmechanismus (Fa. Enraf-Nonius) wurden in jeweils 31 Integrationszyklen (entsprechend ca. 58^h Belichtungszeit) die Reflexe von neun verschiedenen Ebenen innerhalb $\mu_{max} = 30^o$ erfasst (bei höheren Schichtebenen $\mu_{max} = 20^o$). Der Kristall befand sich dabei in 2 senkrecht aufeinander stehenden Stellungen, sodaß einmal die Ebenen hk0, hk1, hk2, zum anderen die Ebenen $hh\ell, h(h+1)\ell \ldots h(h+5)\ell$ aufgenommen wurden. Die erzeugten Reflexschwärzungen der Größe 1x1 mm wurden anschließend auf einem integrierenden flying-spot-Photometer (Fa. Joyce-Loebl) vermessen. Von der Bruttointensität wurde die gemittelte, auf vier Seiten gemessene Untergrundschwärzung abgezogen. Lag der Reflex auf einem Laue-Streifen, so zählte dessen aus zwei Messungen gemittelte Intensität als Untergrund. Allen Reflexen, die zwar sichtbar, aber zu schwach für eine genaue Messung waren, wurde eine Intensität zugeordnet, die halb so groß wie die schwächste gemessene war.

Auf diese Weise wurden die Intensitäten von 398 Reflexen des reziproken Raumes vermessen, wovon 62 schwach oder gänzlich ausgelöscht waren. Nach Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe innerhalb der einzelnen Gruppen [78] blieb ein Satz von 199, davon 40 nicht gemessenen Reflexen, der für die anschließende Strukturverfeinerung benutzt wurde. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht ($\bar{\mu}R = 0.67$ für Mo-Str., $R = \frac{1}{2}\sqrt[3]{Vol}$). Die beschränkte Genauigkeit der gemessenen Intensitäten, die u.a. daher rührt, daß keine Mehrfilmtechnik verwendet wurde, erlaubt diese Vernachlässigung.

<u>Strukturmodell und Verfeinerung</u>. Präzessions- , Laue- und Weissenbergaufnahmen hatten für den Einkristall Cs_2LiGaF_6 trigonale Symmetrie und die mit Hilfe der Pulveraufnahmen verfeinerten Gitterkonstanten

$$a = 6.24_9,\ c = 5.08_6\ \text{Å}\quad (\pm\ 0.002)$$

ergeben. Auf Grund der Abmessungen der Elementarzelle und aus Analogiebetrachtungen wurde ein Strukturmodell abgeleitet, das weitgehend der von Babel[16] aufgeklärten Struktur von $CsNiF_3$ glich. In diesem hexagonalen Perowskit werden Ketten flächenverknüpfter Oktaeder, deren Zentren durch Nickel besetzt sind, durch die Cs-Ionen zusammen gehalten. Dieses Modell läßt sich auf den hier betrachteten und dabei zweckmäßig als $Cs(Li_{0.5}Ga_{0.5})F_3$ formulierten hexagonalen Elpasolith übertragen, wenn zusätzlich alternierende Besetzung der Oktaederzentren durch Ga und Li angenommen wird.

Die trigonale Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164 der Int. Tab. [99]) erfüllt die Forderungen des aufgestellten Strukturmodells und steht im Einklang mit den fehlenden systematischen Auslöschungen. Durch die Dichtebestimmung ergab sich 1 Formeleinheit Cs_2LiGaF_6 in der Elementarzelle, so daß sich folgende Punktlagenbesetzung der genannten Raumgruppe anbietet:

1 Ga in 1a	0	0	0	
1 Li in 1b	0	0	$\frac{1}{2}$	
2 Cs in 2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	z ;	$\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\bar{z}$
6 F in 6i	x	2x	z ;	x $\bar{x}$ z ; usw.

Die gewählte Raumgruppe ist dieselbe, in der die trigonalen Phasen von K_2GeF_6 [87] und Cs_2TiF_6 [51] beschrieben wurden

(vgl. auch Abschn. 4a). Die dort angegebenen Parameter für Cs ($z \approx 0.70$) und F ($x \approx 0.148$, $z \approx 0.22$) wurden als trial-Werte für die nachfolgend beschriebene Verfeinerung benutzt.

Die Verfeinerung der Struktur von Cs_2LiGaF_6 erfolgte unter Benutzung der Programme des X-Ray-Systems [169], insbesondere des Programmteils ORFLS [41]. Gerechnet wurde teils auf der CDC 3200 des Rechenzentrums Tübingen, teils auf der IBM 370/145 des Fachbereichs Geowissenschaften Marburg. Zur Berechnung der Strukturfaktoren fanden die Atomfaktoren von Cromer u. Waber [54] Verwendung.

Zur Verfeinerung freigegeben wurden zuerst die z-Lageparameter von Cs und F sowie die isotropen Temperaturfaktoren B aller Atome. Dabei konnte bessere Uebereinstimmung gemessener und berechneter Strukturfaktoren erreicht werden, wenn statt der oben angegebenen z-Parameter von Cs und F die entsprechenden negativen Größen genommen wurden, also $z(Cs) \approx 0.30$ und $z(F) \approx 0.78$. Weiterhin zeigte sich, daß der Temperaturfaktor von Li die Tendenz hatte, negative Werte anzunehmen. Daraufhin wurde eine mögliche Gleichverteilung der Li- und Ga-Atome über die Lagen 1a und 1b durchgerechnet, was jedoch eine schlechtere Uebereinstimmung ergab. Im weiteren wurde deshalb die geordnete Kationenverteilung beibehalten und der Temperaturfaktor des Li-Ions $B = 0$ gesetzt und nicht mehr zur Verfeinerung freigegeben.

Nun wurden für Cs anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt, wobei auf Grund der Punktlagensymmetrie dieses Atoms $B_{11} = B_{22} = 2B_{12}$ und $B_{13} = B_{23} = 0$ gilt. In getrennten Läufen wurden diese Parameter und auch die in Form von $y = 2x$ voneinander abhängigen x- und y-Parameter des F-Atoms verfeinert. Zwei starke Reflexe wurden in diesem Stadium wegen Extinktionsverdacht aus dem Datensatz entfernt.

Nach nochmaliger Verfeinerung der freien z-Parameter und der isotropen Temperaturfaktoren -daneben waren natürlich jedesmal die neun Skalierungsfaktoren der einzelnen Reflexgruppen zur Verfeinerung freigegeben- ergab sich mit den in Tab. V-2 angegebenen Lage- und Temperaturparametern ein konventioneller

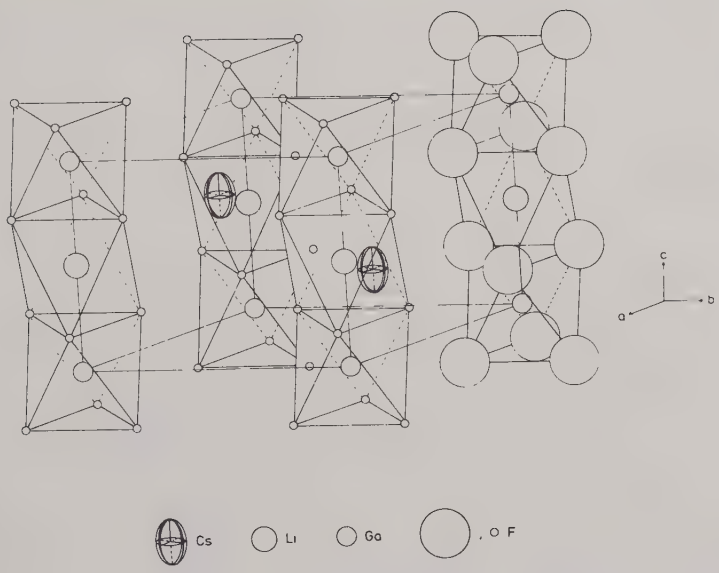
Gesamt-Restwert R= 0.108 (Restwert hier definiert als $R= [\Sigma|F_o-|F_c||]/\Sigma F_o$). Dieser teilt sich wie folgt auf die einzelnen Gruppen auf:

Refl.-Sorte	Gruppe	Zahl d. Refl.	R
hk0	1	22	.075
hk1	2	31	.066
hk2	3	20	.114
hh	4	19	.084
h(h+1)ℓ	5	35	.136
2	6	25	.121
3	7	18	.134
4	8	16	.092
h(h+5)ℓ	9	11	.155

Durch Einschluß der beiden extinktionsgeschädigten Reflexe erhöht sich der R-Wert auf 0.117. In C IV 2 sind in einer Tabelle die skalierten beobachteten Strukturfaktoren F_o den berechneten F_c gegenübergestellt. Die beiden erwähnten, bei der Verfeinerung nicht berücksichtigten Reflexe sind mit * markiert.

Diskussion der Struktur. In Abb. V-3 oben ist die Kristallstruktur von Cs_2LiGaF_6 gezeigt. Es sind Ketten flächenverknüpfter Oktaeder zu erkennen, deren Zentren abwechselnd mit Ga- und Li-Ionen besetzt sind. Um deutlicher zu machen, daß diese kleinen Kationen in Oktaederlücken sitzen, wurden bei der rechten Kette die Fluoridionen größer gezeichnet. Zwischen den voneinander isolierten Oktaedersträngen befinden sich die Cs-Atome. Die Struktur kann gleichermaßen durch in rein hexagonaler Abfolge angeordnete Schichten CsF_3 beschrieben werden, deren nur von Fluoridionen gebildete Oktaederlücken geordnet durch die Kationen Ga und Li belegt werden. Da sich das Motiv entlang der c-Achse nach zwei Oktaederschichten wiederholt, kann man die Struktur entsprechend als 2L-Typ bezeichnen

Wie bereits bei der Aufstellung des Strukturmodells angenommen, besteht eine Analogie zu der Struktur von $CsNiF_3$ [16], aber auch zu derjenigen von Cs_2TiF_6 [51]. Ein weiterer ähnlicher Typ wurde bei der Verbindung $Cs_3Fe_2F_9$ [180] gefunden. Aus Abb. IX-2 , S. 114, sind die Beziehungen zwischen den vier genannten Strukturen ersichtlich.



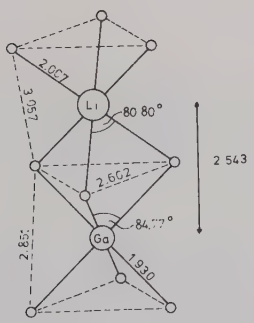


Abb. V-3

Die Struktur von Cs_2LiGaF_6

<u>Oben:</u> Darstellung der gesamten Elementarzelle. Die Zeichnung erfolgte mit dem Programm ORTEP [104]. Das Cs-Ion ist durch sein thermisches Schwingungsellipsoid dargestellt (97% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

<u>Unten:</u> Detail zweier Oktaeder der Kette mit Angabe der Abstände (in Å) und Winkel.

Tab. V-2

Mittels Verfeinerung erhaltene Atomlagen x y z und Temperaturfaktoren (in Å ^{2}) für die asymmetrische Einheit von Cs_2LiGaF_6.

Die anisotropen Temperaturfaktoren von Cs beziehen sich auf den Ausdruck

$$\exp\left[-{}^1/_4\ (B_{11}ha^{*2} + \ldots + 2B_{12}hka^*b^* + \ldots)\right]$$

Wegen der Punktlagensymmetrie gilt dabei $B_{11}=B_{22}=2B_{12}$ und $B_{13}=B_{23}=0$.

Atom	Punkt-lage	x	y	z	B / B_{11}	B_{33}
Ga	1a	0	0	0	1.15(20)	
Li	1b	0	0	1/2	0	
Cs	2d	1/3	2/3	0.2699(10)	1.140(2)	2.676(3)
F	6i	0.1388(80)	=2x	0.7618(50)	1.83(50)	

Tab. V-3

Einige Abstände in der Struktur von Cs_2LiGaF_6.

Die Winkel am Oktaeder entnehme man der Abb. V-2 unten. In Klammern ist jeweils die Zahl symmetrieäquivalenter Abstände aufgeführt.

Abstände [Å]				
Genauigkeit ± 0.04 Å			Mittlere Abstände	
Ga - F		1.930 (6x)		
Li - F		2.007 (6x)		
Cs - F	in gleicher Ebene	3.143 (6x)		3.223 (12x)
	in Nachbarebenen	3.270 (3x) 3.334 (3x)	3.302 (6x)	
F - F	im Ga-Oktaeder	2.851 (6x)		
	gemeinsame Fläche	2.602 (6x)	2.727 (12x)	2.778
	im Li-Oktaeder	3.057 (6x)	2.830 (12x)	
Ga - Li	= Höhe einer Oktaederschicht= c/2	2.543 ± 0.05		

In Abb. V-3 unten sowie in Tab. V-3 sind die Abstände und Winkel der Struktur von Cs_2LiGaF_6 angegeben. Die erwartete Abstossung der Kationen in den flächenverknüpften Oktaedern äußert sich in einer Streckung derselben längs der Trigyren und damit in unterschiedlichen F-F-Abständen in und senkrecht zu den CsF_3-Schichten. Bemerkenswert ist insbesondere der geringe Abstand von nur 2.60 Å der F-Atome in den gemeinsamen Oktaederflächen. In dem hier betrachteten Fall ist nämlich ein Auseinanderrücken der Kationen, wie es etwa bei Cs_2NaFeF_6 (vgl. Kap. IV) und anderen Strukturen mit nicht nur flächenverknüpften Oktaedern beobachtet wurde, nicht möglich. Zur Abschirmung der Kationenladungen treten deshalb die Fluoridionen sehr nahe zusammen, so daß sogar die Summe der Ionenradien (2.66 Å [163]) unterschritten wird. Zum Vergleich die entsprechenden Werte von $CsNiF_3$: 2.67_7, von Cs_2NaFeF_6: 2.65_5 und von $Cs_3Fe_2F_9$: 2.50 Å.

Caesium bildet gemeinsam mit Fluor dichtest gepackte Schichten CsF_3, die jedoch leicht aufgerauht sind, indem die Cs-Ionen um 0.16 Å aus der Ebene der Fluoridionen herausstehen. Gegenüber den zwölf koordinierenden F-Ionen bildet deshalb Cs drei verschieden lange Abstände aus. Stärker noch als in der Struktur von Cs_2NaFeF_6 ist das Schwingungsellipsoid des Cs-Atoms entlang der c-Achse gestreckt. Diese bevorzugte Schwingungsrichtung erscheint auf Grund der kettenartigen Anordnung der Oktaeder plausibel.

Da sich Ga und Li in parameterfreien Positionen befinden, entspricht ihr gegenseitiger Abstand genau der halben c-Achse und damit der Höhe einer Oktaederschicht. Die Abstände Cs-F, Ga-F und Li-F schließen sich gut den von anderen Verbindungen her bekannten Werten an, wenngleich nur wenige Ga- und oktaedrisch von Fluor umgebene Li-Verbindungen zum Vergleich verfügbar sind.

Diese Abstände sind mit den für die Struktur von Cs_2LiGaF_6 gefundenen (und gemittelten) Werten in Tab. V-4 zusammengestellt. Wegen der wenigen Vergleichsmöglichkeiten erscheint eine weitergehende Diskussion, insbesondere der Ga-F-Abstände, nicht sinnvoll. Es soll nur bemerkt werden, daß in der vor-

Tab. V-4

Vergleich einiger mittlerer Abstände bekannter Strukturen mit den bei Cs_2LiGaF_6 gefundenen.

Verbindung	Abstand [Å]				Lit.
	Ga - F	Li - F	Cs - F	F - F	
GaF_3	1.89			2.68	[31]
LiF		2.01		2.84	[59]
K_2NaGaF_6	1.90			2.69	[82]
K_2LiAlF_6 HT		2.01		2.68	[185]
Cs_2NaFeF_6			3.19	2.72	diese Arb
Cs_2LiGaF_6	1.93	2.01	3.22	2.78	diese Arb
$CsNiF_3$			3.23	2.86	[16]
$Cs_3Fe_2F_9$			3.22	2.72	[180]
$LiSbF_6$		2.03		2.76	[39]
$(NH_4)_3GaF_6$	1.89				[160]

liegenden Inselstruktur von Cs_2LiGaF_6 eigentlich kürzere Ga-F-Abstände zu erwarten wären als bei GaF_3, wo eckenverknüpfte Oktaeder vorliegen. Dagegen ist die Abstandserweiterung gegenüber K_2NaGaF_6 auf Grund der stärkeren Kontrapolarisation durch das Li-Ion im Vergleich zum Na im vorliegenden Fall plausibel.

4. Verbindungen mit anderer als der vorgegebenen Zusammensetzung

Die Darstellung von Verbindungen der Zusammensetzung Cs_2LiMF_6 erfolgte vornehmlich durch Tempern eines stöchiometrischen Gemisches der entsprechenden binären Fluoride bei höherer Temperatur. Wie bereits erwähnt, traten dabei jedoch neben der gewünschten Verbindung stets noch andere Phasen auf, was auf unvollständige Reaktion oder Entmischung in ternäre Komponenten zurückgeführt wurde. Zur Vermeidung dieser Effekte und insbesondere wegen der Möglichkeit, eventuell existierende Tieftemperaturmodifikationen der genannten Verbindungsklasse zu erhalten, wurden auch zur Darstellung bei tieferen Temperaturen geeignete Methoden angewandt. Dafür bot sich einerseits die Umsetzung im Fluorstrom und andererseits die Präparation aus Lösung an. In den beiden im folgenden beschriebenen Fällen fielen jedoch andere als die gewünschten Verbindungen an.

a. Cs_2CrF_6 und Versuche zur Darstellung von Cs_2LiTiF_7

Wie weiter oben erwähnt, gelang die Darstellung von Cs_2LiGaF_6 durch Umsetzung geeigneter binärer Verbindungen im Fluorstrom. Dieselbe Methode wurde nun auch im Falle der Chromverbindung angewendet. Vorversuche hatten ergeben, daß durch Fluorierung mittels F_2 ein Gemisch von 2 KCl + NaCl + $CrCl_3$ glatt in den kubischen Elpasolith K_2NaCrF_6 überführt werden konnte.

CsCl, LiF und $CrCl_3$ wurden im stöchiometrischen Verhältnis 2:1:1 innig verrieben und bei 450° fluoriert. Ein weiterer Ansatz mit LiCl an Stelle von LiF wurde bei 200° mit Fluor behandelt. Beidemal ergab sich ein nicht hygroskopisches, fleischfarbenes Pulver, das sich nach einigen Stunden gelb verfärbte. Die Farbe sowie die Gewichtsänderung nach der Fluorierung, die geringer als angenommen war, zeigten, daß ein Produkt mit vierwertigem Chrom entstanden war (vgl. [96]). Das Röntgenpulverdiagramm der Probe ließ sich kubisch flächenzentriert mit a= 9.01 Å indizieren, die pyknometrische Dichte ergab sich zu 3.67 g/cm^3.

Diese Daten stimmen recht genau mit den von Bode und Voss [27] für Cs_2CrF_6 angegebenen überein (a= 9.022 Å, d= 3.68 g/cm^3) (siehe auch [47]). Demnach war das Produkt der Fluorierung als ein Gemisch von Cs_2CrF_6 und LiF aufzufassen, womit auch die Fluoranalyse übereinstimmte (gef. 29.2% F, ber. 29.06% F für die Zusammensetzung Cs_2LiCrF_7). Offensichtlich ist die Bildung des im K_2PtCl_6-Typ kristallisierenden Cs_2CrF_6 [27] durch eine höhere Gitterenergie gegenüber der angestrebten Verbindung Cs_2LiCrF_6 begünstigt. Erschwerend auf die Bildung eines hexagonalen Elpasoliths wirkt sich dabei wohl auch die geringe Reaktionsfreudigkeit von LiF aus, das seinerseits eine hohe Gitterenergie besitzt. Dass LiF im Röntgendiagramm nicht zu erkennen war, hängt wohl mit seinem im Vergleich zu Cs_2CrF_6 geringen Streuvermögen zusammen.

Andererseits erschien auch die Bildung einer Verbindung Cs_2LiMF_7 nicht unmöglich. In der Literatur werden tetragonales K_3SiF_7 [57] sowie die kubischen Verbindungen Cs_3ZrF_7 [149], $(NH_4)_3ZrF_7$ [95] und $Cs_3UO_2F_5$ [34] beschrieben. All diesen Verbindungen ist die Verteilung der Alkaliionen auf zwei verschiedene Gitterplätze im Verhältnis 2:1 gemeinsam, so daß eine Verbindung $A_2A'MF_7$ durchaus denkbar ist.

Um dem nachzugehen, wurde statt des Gemisches Cs_2CrF_6 + LiF, das beim Erhitzen auf höhere Temperaturen stets undefinierte, z.T. grünlich gefärbte Folgeprodukte ergab, eine Mischung von LiF mit der entsprechenden Titan(IV)-Verbindung Cs_2TiF_6 untersucht. Während Cs_2CrF_6 nur kubisch beschrieben wird, soll Cs_2TiF_6 polymorph sein [51]: Die trigonale Tieftemperaturmodifikation ähnelt in ihrer Struktur der oben beschriebenen Struktur von Cs_2LiGaF_6 (siehe dazu auch Kap. V und Abb. IX-2) und wandelt sich durch längeres Erhitzen oberhalb 350° in eine metastabile kubische Phase vom K_2PtCl_6-Typ um.

Cs_2TiF_6 wurde durch Auflösen von TiO_2 in 40%iger Flussäure und Zugabe der stöchiometrischen Menge Cs_2CO_3 mit anschließendem Einengen der Lösung bis zur Kristallisation hergestellt (Analyse: gef. 26.4% F, ber. 26.7% F). Alle Versuche, Cs_2TiF_6 mit LiF umzusetzen, blieben erfolglos, obwohl bei den Versuchen hohe Temperaturen (3^h bei 800°), lange Reaktionszeiten

(1 Woche bei 600°) und sogar erhöhter Druck (2^h 40 kbar bei 400°) angewendet wurden. Das Röntgenpulverdiagramm, das in diesem Fall auch die Linien von LiF erkennen ließ, zeigte stets nur die Reflexe der trigonalen Modifikation von Cs_2TiF_6.

Wegen der genannten Aehnlichkeit der Struktur von Cs_2TiF_6 mit der von Cs_2LiGaF_6 wurde auch die erstgenannte Verbindung nochmals separat untersucht: Der in der Literatur [51] erwähnte Uebergang in eine kubische Phase oberhalb 350° konnte nämlich bei den obigen Versuchen nicht gefunden werden. Ohne den Zusatz von LiF wurde deshalb Cs_2TiF_6 in verschweißten Platin-Ampullen erhitzt, einmal etwa 100^h bei 400°, dann 24^h bei 500°, mit jeweils anschließendem Abschrecken. In beiden Fällen fanden sich im Röntgenpulverdiagramm nur die Linien der trigonalen Modifikation. Die Umwandlung in eine metastabile kubische Hochtemperaturphase, die Cox und Sharpe [51] beschreiben, konnte also nicht bestätigt werden. Möglicherweise wird eine solche Phase durch eine Cs_2SiF_6-Verunreinigung stabilisiert [12].

b. Die Verbindung $CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$ vom Pyrochlortyp

Winkler [185] präparierte K_2LiAlF_6 u.a. aus wässriger Lösung durch Zusammengeben von KF, Li_2SO_4 und $Al_2(SO_4)_3$. In ähnlicher Weise sollte hier versucht werden, die Verbindung Cs_2LiAlF_6 zu gewinnen. Dazu wurden klare Lösungen von Cs_2CO_3 in 40%iger HF, LiF bzw. Li_2CO_3 in heißer 20% Flussäure, (wegen der Schwerlöslichkeit von LiF mußte erhitzt werden) und $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ in Wasser im Molverhältnis Cs:Li:Al= 2:1:1 in einer Platinschale vereinigt. Beide Male fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, der mit heißer Flussäure und Wasser ausgewaschen und anschließend bei 100° getrocknet wurde. Das sehr pulvrige Produkt enthielt kein Sulfat mehr und war kristallwasserfrei (UR-Spektrum); Li konnte qualitativ nachgewiesen werden. Um sicherzustellen, daß Li tatsächlich in das Produkt eingebaut war und nicht nur als Beimengung vorlag, wurde ein weiterer Versuch unternommen: Derselbe Ansatz ohne die Li-Komponente ergab keinen Niederschlag und beim Eindampfen nur eine sirupöse Masse.

Das Röntgenpulverdiagramm des ausgefällten Produktes ergab überraschenderweise ein einfaches kubisches Spektrum, das sich unter Einhaltung der Bedingungen für ein flächenzentriertes Gitter mit a= 9.934 Å indizieren ließ. Im Unterschied zu den kubischen Elpasolithen war hier die Intensität des Reflexes (311) sehr viel stärker als die von (220) (vgl. Kap. C III 4). Die anschließend durchgeführte Analyse (C II 4) ergab, daß nicht das angestrebte Produkt Cs_2LiAlF_6 erhalten wurde, sondern vielmehr eine Verbindung der Zusammensetzung $CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$.

Solche Verbindungen $CsM_xM'_yF_6$ sind aus der Reihe der Pyrochlore vom $RbNiCrF_6$-Typ bekannt, deren Struktur Babel [10] aufklärte. Seitdem sind eine große Zahl derartiger Verbindungen hergestellt worden ([10,10,24,19], siehe auch Kap. VI 3), wobei die Ladungssumme +5 für die beiden Kationen M und M' ($0.5 < r < 0.8$ Å) meist entsprechend M^{2+} und M^{3+} aufgeteilt war (x= y). Doch ist es auch denkbar, daß diese Ladungssumme durch eine andere Kombination von Ionen erreicht wird. Wieweit dies von der Struktur der Pyrochlore her möglich ist, soll eine kurze Betrachtung derselben zeigen.

Verbindungen vom Pyrochlor- bzw. $RbNiCrF_6$-Typ kristallisieren in der Raumgruppe Fd3m mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ni und Cr sind statistisch auf die Punktlage 16c verteilt, während F die Lage 48f besetzt ($x \approx 0.3$). Auf diese Weise wird ein dreidimensional über Ecken verknüpftes Oktaedergerüst $(NiCrF_6)^-$ gebildet, in dessen großen Hohlräumen das Rb^+ Platz findet (Punktlage 8b) (vgl. hierzu Abb. V-4). Dabei sind die Ionen Ni und Cr genauso angeordnet wie der Sauerstoff im β-Cristobalit bzw. die Cu -Atome in der Laves-Phase $MgCu_2$; die Rb -Atome sitzen an den Stellen der Mg- Atome in der genannten intermetallischen Verbindung. Die Verwandschaft mit den eigentlichen Pyrochloren, als deren Vertreter etwa $NaCaNb_2O_6F$ gelten kann, besteht in der Gleichheit des Oktaedergerüstes, das hier durch $(Nb_2O_6)^{2-}$ gebildet wird. Die Gruppe $(NaCaF)^{2+}$ besetzt an Stelle des Alkaliions die Hohlräume. Auf Grund dieser Aehnlichkeit werden Verbindungen des $RbNiCrF_6$-Typs auch als modifizierte Pyrochlore oder verallgemeinernd einfach als Pyrochlore bezeichnet.

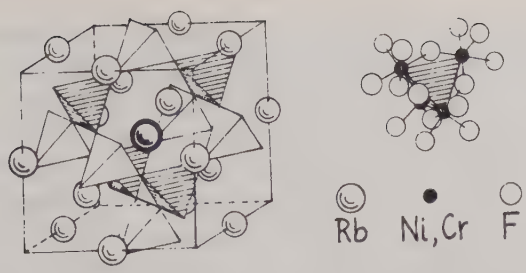


Abb. V- 4

Die Struktur der Verbindung $RbNiCrF_6$ (nach Babel [10])

Vier (Ni, Cr)F_6-Oktaeder sind über F-Brücken zu einer tetraedrisch angeordneten Einheit verknüpft, die ihrerseits eine Raumnetzstruktur mit großen Hohlräumen aufbaut, die durch Rb besetzt sind.

Ni und Cr nehmen statistisch die Lage 16c der Raumgruppe Fd3m ein.

Tab. V- 5

Ergebnisse der Untersuchungen an $CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$

Die Lage 16c bezieht sich auf die Raumgruppe Fd3m

	Kristall-system	Raum-gruppe	z	Gitter-konst. [Å]	Molvol. [cm³]	Dichte [g/cm³] gem.	ber.	Besetzung von 16c
diese Arbeit	kubisch	Fd3m	8	a= 9.93_4	73.81	3.89	3.94	statistisch
Courbion [ ]	rhombocd.	R3m	8*	a= 9.95_7 * α= 88.94°	74.41	3.89	3.91	geordnet

* pseudokubische Aufstellung

Wie Courbion [49,50] zeigte, kann an Stelle der statistischen 1:1-Verteilung von Ni^{2+} und Cr^{3+} eine solche von 0.5 Li^{+} und 1.5 Cr^{3+} auf die Lage 16c erfolgen, ohne daß sich die Struktur ändert. Es findet einfach ein Ersatz des Ni^{2+} je zur Hälfte durch Li^{+} und Cr^{3+} statt, sodass mit dem unsubstituiert in der Struktur vorhandenen Cr^{3+} zusammen die Ladungssumme +5 erhalten bleibt. Statt des Verhältnisses 1:1 der kleinen Kationen ergibt sich ein Verhältnis von (1:3)/2. Im Falle der Ionen M'= Al und Ga hat das jedoch nach Courbion den Effekt, daß bei Verbindungen der Zusammensetzung $AM_{0.5}M'_{1.5}F_6$ mit A= Rb, Cs und M= Li, Na an Stelle einer statistischen Verteilung von M und M' eine geordnete tritt. Dies führt zu einer leichten rhomboedrischen Verzerrung, die in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit z= 2 beschrieben werden kann (a= 7.10$_6$ Å , α= 58.80° für $CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$) [49,50].

Unsere aus Lösung gewonnene Verbindung $CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$ zeigte die für die Pyrochlore typische Intensitätsverteilung, jedoch im Gegensatz zu dem von Courbion bei 550° hergestellten Produkt keinerlei rhomboedrische Aufspaltung der Linien im Röntgenpulverdiagramm. In der Größe der Gitterkonstanten sowie in der gemessenen Dichte sind beide Präparate allerdings praktisch identisch (vgl. Tab. V- 5).

Wurde unsere Verbindung in einer DTA-Apparatur auf ca. 800°C erhitzt, so zeigte das Röntgendiagramm nach dem Abkühlen deutlich die von Courbion angegebene rhomboedrische Aufspaltung. Ein sehr kleiner exothermer Ausschlag bei ca. 255° C könnte die Umwandlung anzeigen, da er beim Abkühlen nicht wieder auftritt und zudem der einzige peak unterhalb 550° ist.

Die Befunde können so gedeutet werden, daß die Darstellung von $CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$ bei tiefer Temperatur zur ungeordneten, kubischen $RbNiCrF_6$-Phase führt. Durch Erhitzen läßt sich diese unter Ordnung der Kationen auf den Plätzen 16c in die von Courbion [50] beschriebene rhomboedrische Modifikation umwandeln. Der Energieunterschied beider Phasen ist gering, die geordnete wahrscheinlich die etwas stabilere Modifikation.

VI Untersuchungen an $CsNiF_3$

Uebersicht

Durch Fluorierung von $CsNiCl_3$ mit F_2 und anschließender Thermolyse wurde die sonst nur über Druckreaktion rein zugängliche hexagonal-rhomboedrische 9L-Modifikation von gelbem $CsNiF_3$ erhalten (a= 6.14_9, c= 22.35 Å). Als Zwischenprodukt tritt ein Gemisch der kubischen Verbindungen $Cs_2Ni(IV)F_6$ und $CsNi(II)Ni(III)F_6$ auf.

1. Darstellung

Vor die Aufgabe gestellt, größere Mengen $CsNiF_3$ zu präparieren, wurde von der leicht erhältlichen Verbindung $CsNiCl_3$ ausgegangen; ihre Herstellung wird in Teil C, Kap. I 1 beschrieben. Es lag nun nahe, das Chlorid durch gasförmigen Fluorwasserstoff in das Fluorid zu überführen, analog dem Verfahren zur Darstellung binärer Metallfluoride (vgl. Teil C, Kap. I). Dies umso mehr, als $CsNiCl_3$ und $CsNiF_3$ isostrukturell sind. In einem entsprechenden Versuch wurde $CsNiCl_3$ bei ca. 600° im HF-Strom erhitzt, ergab dabei jedoch nicht die gewünschte, einheitliche Verbindung . Deshalb wurde auf die im folgenden beschriebene Umsetzung im Fluorstrom ausgewichen.

Etwa 10 bis 20 g umfassende Ansätze von $CsNiCl_3$ wurden in Nickel- oder Monelschiffchen im Fluorstrom auf 200-300° erhitzt. Nach einigen Stunden hatte sich ein kakaobraunes, stellenweise weinrotes Pulver gebildet, das an der Luft stark nach Ozon roch und sich unter O_2-Entwicklung mit hellgelber Farbe in Wasser löste. Gegenüber wässrigen Chlorid- oder Jodidlösungen wirkte es oxydierend. Die bei der Fluorierung beobachtete Gewichtsänderung sowie die Analysenergebnisse (C II 6, S.143) entsprachen der Zusammensetzung $CsNiF_4$. Wurde dieses Produkt unter stömendem Argon längere Zeit bei 400-500° erhitzt, so ergab sich unter Fluorabspal-

tung ein gelbes, nicht hygroskopisches Pulver der analytischen Zusammensetzung $CsNiF_3$ (vgl. C II 6, S.143). Keine Wirkung hatte dagegen das Erhitzen unter Schutzgas auf nur 200°, jedoch trat nach ca. einjährigem Stehen im Exsiccator ebenfalls Zersetzung zu $CsNiF_3$ ein. Das dabei anfallende Präparat war röntgenamorph, konnte aber durch Tempern bei 300° wieder in kristalliner Form erhalten werden.

Die dargestellte gelbe Verbindung $CsNiF_3$ löste sich leicht mit hellgrüner Farbe in Wasser; dabei blieb jedoch stets ein sehr kleiner grüner Rest ungelöst zurück. Die Lösung zeigte keinerlei oxydierende Wirkung. Dieses gelbe $CsNiF_3$ ließ sich gleichermaßen wie das früher schon von Babel [16] bei höherer Temperatur aus den binären Fluoriden hergestellte hellgrüne $CsNiF_3$ durch Ueberleiten von elementarem Fluor wieder in das erwähnte braune Zwischenprodukt überführen. Die Röntgenpulverdiagramme aller drei hergestellten Präparate '$CsNiF_4$' waren identisch.

2. Zwischenprodukt '$CsNiF_4$' = $Cs_2Ni^{IV}F_6$ + $CsNi^{II}Ni^{III}F_6$

Deutete schon die neben der kakaobraunen auftretende weinrote Färbung des Zwischenproduktes '$CsNiF_4$' ein Zweiphasengemisch an, so bestätigte die Auswertung der Debye-Aufnahmen die Inhomogenität dieses durch Fluorierung mit F_2 erhaltenen Präparates. Die (allerdings nicht sehr scharfen) Linien des Röntgendiagramms ließen sich nicht einheitlich indizieren, etwa nach dem Muster sonstiger bisher bekannter $CsMF_4$-Verbindungen [179]. Eine Zuordnung gelang jedoch unter der Annahme, daß zwei kubische Verbindungen vorliegen (siehe Kap. C II 5).

Die meisten und vornehmlich alle starken Interferenzen ließen sich kubisch-flächenzentriert mit a= 8.94 Å indizieren. Diese Gitterkonstante sowie die weinrote Farbe entsprechen genau den Angaben von Bode und Voss [27] hinsichtlich der Verbindung $Cs_2Ni(IV)F_6$, die in der K_2PtCl_6-Struktur kristallisiert.

Die Indizierung der restlichen, zumeist schwachen Linien des Röntgenpulverdiagramms gelang bei Annahme eines ebenfalls kubisch-flächenzentrierten Gitters mit der größeren Gitterkonstante a= 10.13 Å. Wegen der geringen Anzahl und Schärfe der Linien ist die angegebene Gitterkonstante nicht sehr genau. Ihre Größe und die Tatsache, daß die Intensität des Reflexes (311) größer ist als die von (220), deutet auf das Vorliegen einer Verbindung vom $RbNiCrF_6$-Typ hin [10] (auf die Struktur dieses modifizierten Pyrochlortyps wird in Kap. V 4 b näher eingegangen). Die vorliegende, kakaobraune Verbindung wäre danach als $CsNi(II)Ni(III)F_6$ zu formulieren

Nickel und Cäsium enthaltende Pyrochlore vom $RbNiCrF_6$-Typ sind schon von anderen Verbindungen her bekannt: mit Ni(II) in Form von $CsNiCrF_6$ (a= 10.28 Å [10]), mit Ni(III) in Form von $CsZnNiF_6$ (a= 10.17 Å [102]). Da Nickel das kleinste Ion der 3d-Uebergangsreihe darstellt, ist die von uns gefundene kleinere Gitterkonstante für eine Nickel sowohl im 2- als auch im 3-wertigen Zustand enthaltende Verbindung plausibel.

Unter der Annahme, daß die Zuordnung des einen Teils der Röntgeninterferenzen zur Verbindung Cs_2NiF_6 richtig ist und daß außerdem nur zwei Komponenten vorliegen, fordern auch stöchiometrische Ueberlegungen das Auftreten der oben formulierten pyrochlorartigen Verbindung. Die analytischen Befunde sind nämlich nur mit folgender Zusammensetzung vereinbar:

$$3\ 'CsNiF_4' = Cs_2Ni(IV)F_6 + CsNi(II)Ni(III)F_6$$

Die gefundene Bruttozusammensetzung $CsNiF_4$ sowie die mittlere Oxydationsstufe +3 für Ni bleibt dabei erhalten. Aehnliche mehrphasige Gemische mit Ni in verschiedenen Oxydationsstufen wurden von anderen Autoren auch bei der Zersetzung $K_2Ni(IV)F_6 \rightarrow K_3Ni(III)F_6 + NiF_2 + F_2$ beobachtet [166].

Bei Verbindungen, die dieselben Kationen in gemischter Valenz enthalten, wird in der Regel eine Farbvertiefung beobachtet. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist das Berliner Blau. Ob die auffällig braune, aber nicht sehr tiefe Farbe von $CsNi(II)Ni(III)F_6$ ebenfalls so zu erklären ist, erscheint fraglich. Denn zwar ist Ni(II) in Fluoriden gelb oder grün und Ni(III) in isoliert oktaedrischer Umgebung violett [28,83,166,84,107,16]. Aber von braunen Präparaten ist nicht nur bei der Darstellung höherer Ni- Fluoride mit gebrochener Oxydationszahl berichtet worden [107,166,84], sondern auch im Falle der oben erwähnten reinen Ni(III)-Verbindung $CsZnNiF_6$. Möglicherweise ist das Autreten der braunen Farbe daher ein kooperativer Effekt, der primär mit der Verknüpfung der $[Ni(III)F_6]$-Oktaeder in den genannten Verbindungen zusammen hängt.

3. Rhomboedrisches $CsNiF_3$ vom $CsCoF_3$-Typ

Beim längeren Erhitzen unter Inertgas wurde aus der Zwischenverbindung '$CsNiF_4$' unter Fluorabspaltung die gelbe Verbindung $CsNiF_3$ erhalten. Ihr Röntgenpulverdiagramm ließ sich hexagonal mit den Gitterkonstanten a= 6.14_9, c= 22.35 Å bzw. rhomboedrisch mit a= 8.25_3 Å , α= 43.75^o indizieren.
Für z=9 Formeleinheiten in der hexagonalen Zelle stimmt die berechnete Dichte gut mit der gemessenen überein ($d_{rö}$= 5.08, d_{pyk}= 4.96 g/cm³). Die Gitterdimensionen sowie auch die beobachteten Linienintensitäten entsprechen der von Babel und Weber [16] beschriebenen Verbindung $CsCoF_3$. Diese stellt eine hexagonale Perowskit-Variante dar und kristallisiert in der Struktur von $BaRuO_3$ [150,60]. Sie lässt sich als 9L-Struktur auffassen, wobei jeweils drei $[CoF_{6/2}]$-Oktaeder über Flächen und die so gebildeten Pakete in rhomboedrischer Abfolge ihrerseits über Ecken verbunden sind (vgl. Abb. IX-1).

Im Gegensatz zu dem hier hergestellten Präparat erhielt Babel [16] durch Tempern der binären Fluoride bei höheren Temperatur überwiegend oder ausschließlich eine $CsNiF_3$-Modifikation, die entsprechend $CsNiCl_3$ [175] in einer 2L-Struktur vom $BaNiO_3$-Typ [117] kristallisiert und grün ist.

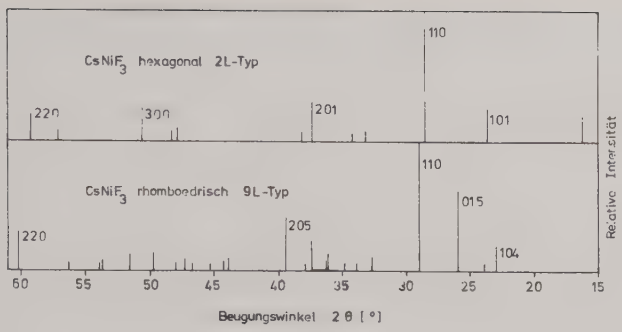


Abb. VI-1

Strichdiagramme der Röntgenpulveraufnahmen von $CsNiF_3$ (Cu Kα-Strahlung)

Oben die hexagonale Modifikation vom 2L-Typ, darunter die bei tiefen Temperaturen oder unter Druck erhältliche rhomboedrische Modifikation vom 9L-Typ.

Tab. VI-1

Vergleich der beiden $CsNiF_3$-Modifikationen mit entsprechenden Angaben über die Verbindung $CsCoF_3$ (nach Babel u. Weber [16]).

z bezeichnet die Zahl der Formeleinheiten in der hexagonal aufgestellten Elementarzelle. Das Prinzip der Oktaederverknüpfung in beiden Strukturtypen ist angedeutet (Schnitt in (110)).

Verbindung	Toleranz-faktor	Struktur-typ	Hex.Gitterk.[Å] a	c	c/a	z (hexag.)	Mol.Vol [cm³]	Prinzip der Okt.-Verknpfg.
$CsNiF_3$ (hohe Temp.)	1.08	$BaNiO_3$ 2L	6.23_6	5.22_5	0.383	2	52.89	
$CsNiF_3$ (tiefe Temp., hoher Druck)		$BaRuO_3$ 9L	6.14_9	22.35	3.635	9	43.98	
$CsCoF_3$	1.07		6.19_4	22.61	3.65		50.27	

In dieser weiteren Variante der hexagonalen Perowskite besteht nur noch Flächenverknüpfung zwischen den Oktaedern bzw. eine rein hexagonale Abfolge der dichtest gepackten Schichten CsF_3. Die enge Verwandschaft zu der in Kap. IV beschriebenen Struktur von Cs_2LiGaF_6 ist offensichtlich.

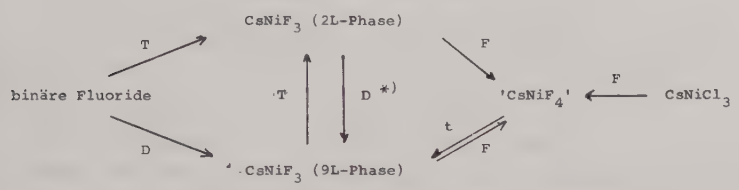
In Abb. VI-1 sind die Strichdiagramme der Röntgenaufnahmen beider $CsNiF_3$-Modifikationen übereinandergestellt. Besonders aus der Lage der (110)- bzw. (220)-Reflexe läßt sich die im Vergleich zur 9L-Phase größere a-Konstante der 2L-Kettenstruktur erkennen. Da auch die mit der Höhe der Oktaederschichten zusammenhängende Größe der c-Achsen entsprechend $(c/2)_{2L} > (c/9)_{9L}$ aufgeweitet ist, handelt es sich bei der hexagonalen 2L-Phase um die weiträumigere Modifikation.

So gelang es auch Longo u. Kafalas [121,122], aus den binären Komponenten unter Druck (5 kbar) ebenfalls gelbes, rhomboedrisches $CsNiF_3$ herzustellen. Die Gitterkonstanten dieser Hochdruckmodifikation sind praktisch identisch mit den bei unserem Präparat gefundenen (a= 6.15, c= 22.32 Å), das man entsprechend als Tieftemperaturmodifikation auffassen kann. Die rhomboedrische Phase weist gegenüber der hexagonalen 2L-Kettenstruktur, also der Hochtemperaturmodifikation, ein um 7.8% kleineres Molvolumen auf. In Tab. VI-1 sind die Werte der beiden $CsNiF_3$-Phasen nochmals zusammengestellt und mit den Angaben von $CsCoF_3$ verglichen.

Wurde die erhaltene gelbe Verbindung $CsNiF_3$ in zugeschweissten Platinampullen längere Zeit erhitzt (8 Tage bei 800°; zuvor 24^h bei 200° im Hochvakuum ausgeheizt), so entstand überwiegend die grün gefärbte 2L-Phase. Bei nur kurzem Erhitzen oder bei DTA-Untersuchungen wurden keine Umwandlung festgestellt. Longo u. Kafalas [l.c.] untersuchten die Druckmodifikation von $CsNiF_3$ ebenfalls hinsichtlich ihres Verhaltens beim Erhitzen und bestätigen die langsam verlaufende Rückumwandlung in die 2L-Normaldruckphase. Allerdings geben sie bereits 500° als Umwandlungstemperatur an, was mit unseren Beobachtungen nicht übereinstimmt. Wir fanden eine quantitative Umwandlung immer erst, wenn die gelbe Modifikation über den Schmelzpunkt (mittels DTA zu 865±5°C bestimmt) hinaus erhitzt wurde: beim Abkühlen kristallisierte dann die grüne

2L-Phase aus. Es liegen hier also ähnliche Verhältnisse vor, wie im Falle der Verbindung Cs_2NaFeF_6 (vgl. Kap. VII 2 und VIII 2).

Die Beziehung zwischen den beiden $CsNiF_3$-Modifikationen lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:



Es bedeutet: t tiefe Temperatur (< 500°)
T hohe Temperatur (> 800°)
D höherer Druck (< 47 kbar)
F Behandlung mit F_2 bei ca. 300°

*) Dieser Uebergang wurde direkt bisher noch nicht durchgeführt, doch verhalten sich Niederdruck-modifikation und entsprechendes Komponentengemisch bei Druckanwendung in ähnlicher Weise.

Bemerkenswert sind die verschiedenen Farben der beiden $CsNiF_3$-Modifikationen. Sie lassen sich vielleicht mit den unterschiedlichen Lagen der Ni-Ionen einmal in nur flächenverknüpften, zum anderen in flächen- und eckenverknüpften Oktaedern erklären. Entsprechende Untersuchungen von Reinen [148] mit Hilfe optischer Spektren sind jedoch noch nicht abgeschlossen. Mit Bestimmtheit läßt sich aber sagen, daß die grüne Farbe der 2L-Modifikation nicht etwa durch partielle Hydrolyse hervorgerufen wird. Auch bei sorgfältigstem Feuchtigkeitsausschluß wurden stets grüne Präparate erhalten [12], so etwa auch bei der im folgenden erwähnten Züchtung von $CsNiF_3$-Einkristallen, bei der bis zu einige mm große, homogen grüne Exemplare anfielen.

Wie eingangs bemerkt, blieb beim Lösen der gelben Verbindung $CsNiF_3$ in Wasser stets ein kleiner Rest ungelöst. Es ließ sich röntgenographisch zeigen, daß er aus NiF_2 bestand. Andererseits traten bei der Züchtung von Einkristallen aus der Schmelze neben der hexagonalen 2L-Form zuweilen gelbe Kristalle auf, die nach analytischen und röntgenographischen Befunden kein $CsNiF_3$ waren.*) Beides läßt sich vielleicht so deuten, daß bei der Bildung der Verbindung aus '$CsNiF_4$' bzw. allgemein bei höherer Temperatur im geringem Ausmaß ein Zerfall eintritt nach

$$4\ CsNiF_3 \rightarrow Cs_4Ni_3F_{10} + NiF_2$$

Die im Vergleich zu $CsNiF_3$ nickelärmere Verbindung $Cs_4Ni_3F_{10}$ kristallisiert in einer Struktur, die hinsichtlich des Auftretens flächenverknüpfter Dreiergruppen von Oktaedern dem $BaRuO_3$-Typ nahe steht und diesen möglicherweise für $CsNiF_3$ stabilisiert [6,162,168].
Für die am Beispiel der Verbindung $Cs_4Ni_3F_{10}$ aufgeklärte Struktur sind folgende Angaben bekannt [12]:orthorhombisch, RG Cmca, a= 6.13, b= 14.44, c= 13.67 Å, ber. Dichte= 4.93 g/cm³ für z= 4. Analytisch wurde von uns bei den erwähnten gelben Einkristallen gefunden: 20.6% F (ber. für $Cs_4Ni_3F_{10}$: 21.18%, für $CsNiF_3$: 22.93% F), die Dichte wurde pyknometrisch zu 4.30 g/cm³ bestimmt. Beide Angaben sind wegen der geringen Substanzmenge, die zur Verfügung stand, nicht sehr zuverlässig. Röntgen-Präzessions-Aufnahmen ergaben ein C-zentriertes, orthorhombisches Gitter mit den Abmessungen a= 6.16, b= 14.52, c= 21.40 Å. Die Ergebnisse der noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen sind nicht ganz konsistent mit dem oben formulierten Zerfall, deuten aber zweifellos in diese Richtung.

---

*) Herr Dipl.-Phys Ch. Rosinski, Darmstadt, benutzte das von uns hergestellte $CsNiF_3$-Pulver der gelben Modifikation zur Einkristallzüchtung. Ihm sei hier für die gute Zusammenarbeit und die Ueberlassung von Kristallmaterial gedankt.

VII Hochdruckversuche

Uebersicht

Durch Anwendung hoher Drucke konnten in einer 'Belt'-Apparatur metastabile Phasen einer Reihe von Verbindungen der Elpasolithfamilie erhalten werden. Unter Volumenkontraktion wurde dabei stets eine Zunahme des Anteils kubisch dichtest gepackter Schichten bzw. eckenverknüpfter Oktaeder beobachtet. *)

1. Experimentelles **)

Zur Erzeugung von Drucken bis 50 kbar, die einige Stunden bei Temperaturen bis etwa 700°C auf Proben von ca. 200mm³ angewandt wurden, wurde eine 'Belt'-Apparatur benutzt. Eine nähere Beschreibung findet sich in [79], einige Details im Anhang C V 1. Die Druckeichung erfolgte in üblicher Weise über die elektrische Leitfähigkeit von Metallen, die druckabhängige Phasensprünge zeigen (Bi I-II: 25.5 kbar, Tl I-II: 36.7 und Ba I-II: 55.0). Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit bezüglich des Drucks beträgt etwa 5%.

Die per Hand bereits leicht vorkomprimierte Substanz befand sich in einem zylindrischen, dünnwandigen Kupfer- oder Goldtiegel (Höhe ca. 10mm, ∅ ca. 5mm), der mit einem Deckel luftdicht verschlossen wurde. Die so vorbereitete Probe wurde in einer Pyrophyllit-Graphit-Packung dem Druck der gegenüberliegenden Stempel ausgesetzt. Ueber ein die Probe umgebendes Graphitröhrchen erfolgt dabei die elektrische Heizung. Pyrophyllit (ein Tonmineral) dient als drucküberträgendes und

---

*) Die Ergebnisse der hier angeführten Hochdruckversuche wurden teilweise auf der 12. Jahrestagung der EHPRG, März 1974, Marburg, referiert (J. Arndt, R. Haegele u. D. Babel).

**) Die Durchführung der Hochdruckexperimente erfolgte durch Herrn Dr. J. Arndt, Tübingen, dem an dieser Stelle dafür herzlich gedankt wird.

gleichzeitig abdichtendes Medium, das wegen seiner hohen Reibung gegenüber Metallen zum 'Halten' des Druckes besonders gut geeignet ist. Die Abb. im Anhang C V 1 zeigt die fertige Hochdruckzelle. Das entstehende Druckprofil ist kreisförmig mit einem Druckmaximum im Mittelpunkt der Probe. Wegen eines die Hochdruckzelle umgebenden Stahlgürtels (belt) ist der Druckgradient, d.h. der Druckabfall zum Rand der Probe hin, aber relativ gering.

Bei der Durchführung der Versuche wurde immer erst belastet und dann auf die gewünschte Temperatur, die die andere Variable bei Phasenumwandlungen darstellt, aufgeheizt. Ebenso wurde am Ende des Versuches erst abgekühlt und dann druckentlastet. Die Größe der verwendeten Druckzellen erlaubte die Verwendung von Substanzmengen in der Größenordnung von 0.5g, die nach dem Druckversuch durch vorsichtiges Aufsägen der Metallkapseln für anschließende Untersuchungen zur Verfügung standen.

Aus dem Gesagten geht klar hervor, daß durch derartige Druckversuche eine erfolgte Umwandlung immer nur dann erkennbar ist, wenn sie in Form einer metastabilen Phase auftritt. Das schließt nicht aus, daß unter lastendem Druck eine Modifikationsänderung eintritt, die bei Druckentlastung aber wieder reversibel zurückgeht. Wenn im folgenden also von einer Druckumwandlung berichtet wird, handelt es sich in allen Fällen um bei Normalbedingungen metastabile Hochdruckphasen.

Die ausgewerteten Pulverdiagramme der erhaltenen Hochdruckphasen finden sich in Teil C, Kap II 6, S. 153, die analytische Zusammensetzung der Proben vor dem Versuch, soweit es sich nicht um bereits besprochene Verbindungen handelt, in C I 7, S. 144.

2. K_2LiAlF_6

Die Verbindung K_2LiAlF_6 wurde aus den binären Fluoriden bei 800° hergestellt und in der von Winkler [185] beschriebenen Hochtemperaturform erhalten. Diese Phase entspricht dem 6L-

$BaTiO_3$-Typ, während die ebenfalls von Winkler gefundene Tieftemperaturmodifikation von K_2LiAlF_6 (Umwandlungstemp. 470°C) eine leicht trigonal verzerrte kubische Struktur ausbildet ($a = 5.57_4$, $c = 13.64_8$ Å, $c/a = 2.4485$). Das Verhältnis c/a dieser Phase entspricht genau dem Wert $\sqrt{6}$, so daß die Metrik auch kubisch beschrieben werden kann (vgl. I Einleitung). Das von Winkler [1.c.] angegebene Röntgenpulverdiagramm ließ sich dementsprechend auch kubisch-flächenzentriert mit $a = 7.88_2$ Å indizieren.

Diese pseudo-kubische Modifikation von K_2LiAlF_6 wurde durch Anwendung hohen Druckes auf die Hochtemperaturphase erhalten, wobei allerdings die von uns gefundene Gitterkonstante um 0.2% kleiner als die oben errechnete ist. Einige im Pulverdiagramm auftretende Fremdlinien konnten dem Kryolith K_3AlF_6 zugeordnet werden, einige weitere, nur andeutungsweise sichtbare, dem Kryolith Li_3AlF_6 [123]. Diese Fremdreflexe waren im übrigen bereits in den Röntgenaufnahmen der Proben vor dem Druckversuch vorhanden.

Genau wie im Falle von Cs_2NaFeF_6 (siehe weiter unten) und $CsNiF_3$ (vgl. Kap. VI) entsprechen sich also auch hier Hochdruck- und Tieftemperaturphase bzw. Normaldruck- und Hochtemperaturphase.

		Normaldruckphase				⟶	Hochdruckphase					
Verbindung	Toler.-faktor	Gitter-typ	Gitterkns. [Å] a	c	Mol.vol [cm³]	-ΔV [%]	Gitter-typ	Gitterkns. [Å] a	c	Mol.vol [cm³]	Experim. Bedingg. p[kbar]	T[°C]	t[h]
K_2LiAlF_6	1.005	hex $BaTiO_3$ 6L	5.61_4	13.75	37.68	2.8	kub K_2NaAlF_6 6L	7.86_5		36.63	50	600	1

3. Verbindungen des Cs_2NaCrF_6-Typs

Mit einigen der in Kap. IV besprochenen Verbindungen mit Cs_2NaCrF_6-Struktur wurden Hochdruckversuche durchgeführt. Dabei zeigten die Aluminium-Verbindungen (mit den größten Toleranzfaktoren in dieser Reihe) unter den angewandten Bedingungen keine Umwandlung.

Die Vanadin-Verbindungen und Cs_2NaFeF_6 dagegen ließen sich durch die Anwendung hohen Drucks in die kubische Elpasolithstruktur umwandeln. Von Cs_2NaFeF_6 wurde das in Abb. VII-1 gezeigte Druck-Temperatur-Diagramm erstellt, das eine temperaturunabhängige Umwandlung dieser Verbindung bei ca. 15 kbar in die kubische Phase erkennen läßt. Dieselbe kubische Modifikation wurde auch durch Fluorierung von $Cs_2Na[Fe(CN)_6]$ bei 300° erhalten (vgl. Kap. VIII 2; Auswertung des Röntgenpulverdiagramms in C III 7). Aehnlich wie bei $CsNiF_3$ (Kap. VI) und oben bei K_2LiAlF_6 entspricht auch hier die Hochdruckphase der Tieftemperaturmodifikation.

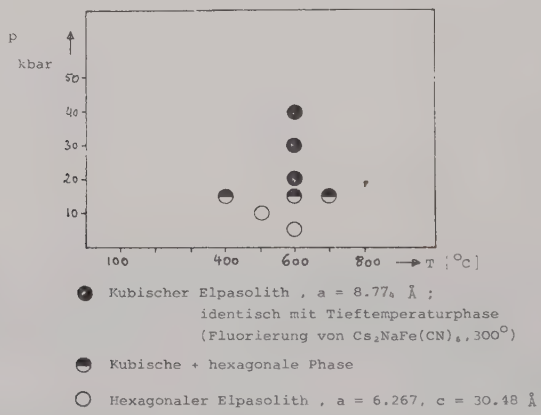


Abb. VII-1
Druck-Temperatur-Diagramm von Cs_2NaFeF_6

Erstaunlich ist die Stabilität der kubischen Hochdruckform von Cs_2NaFeF_6: Selbst nach tagelangem Tempern bei ca. 600° war keine Veränderung zu erkennen. Erst wenn, wie im Falle des aus dem Hexacyanoferrat gewonnenen Präparates geschehen, über den Schmelzpunkt (790°) hinaus erhitzt wurde, kristallisierte beim Abkühlen die hexagonale Hochtemperatur- bzw. Normaldruckphase aus.

Bemerkenswerterweise wurde bei der Verbindung Rb_2LiFeF_6, im Gegensatz zu Rb_2LiVF_6, trotz des höher gewählten Druckes keine Umwandlung in die kubische Phase beobachtet. Unter vergleichsweise kleiner Volumenkontraktion trat vielmehr die hexagonale 6L-$BaTiO_3$-Struktur auf, in der auch die Hochtemperaturform von K_2LiAlF_6 (siehe oben) kristallisiert. Es ist nicht ganz klar, worauf dieses unterschiedliche Verhalten zurückzuführen ist. Vielleicht spielt es hier eine Rolle, daß sich die Verbindung Rb_2LiFeF_6 nicht ganz sauber präparieren ließ, worauf schon in Kap. IV hingewiesen wurde. Das Pulverdiagramm der Hochdruckphase war jedoch bis auf die etwas mehr hervortretende stärkste Linie von Rb_3FeF_6 und einige wenige, sehr schwache Interferenzen fremdlinienfrei.

		Normaldruckphase					→	Hochdruckphase						
Verbindung	Toler.-faktor	Gitter-typ	Gitterkonst. Å a	c	Mol.vol [cm³]	-ΔV [%]		Gitter-typ	Gitterkonst. Å a	c	Mol.vol cm³	Experim. Bedrgg. p kbar	T °C	t h
Rb_2LiFeF_6	1.017		5.88_9	28.75	86.68	0.37		hex $BaTiO_3$ 6 L	5.88_1	14.36	86.36	60	700	1
$Rb_2Li\ VF_6$	1.019	hex.rom	5.89_1	28.84	87.01	2.89		kub	8.24_8		84.69	50	600	1
$Cs_2Na\ VF_6$	1.025	Cs_2NaCrF_6	6.26_4	30.49	104.04	2.97		K_2NaAlF_6 6 L	8.75_2		100.95	50	600	1
Cs_2NaFeF_6	1.024	12 L	6.26_7	30.48	104.07	2.26			8.77_4		101.71	siehe p/T-Diagramm		
Rb_2LiAlF_6	1.047		5.79_7	28.03	81.89			Keine Umwandlung erfolgte bei				50	600	1
Cs_2NaAlF_6	1.052		6.10_6	29.78	98.43									

4. Verbindungen Tl_2LiMF_6

Wie schon in Kap. IV 5.b, S.41 erwähnt, gelang es nicht, die Verbindungen der Zusammensetzung Tl_2LiMF_6 auf dem üblichen Wege zu erhalten, obwohl sie nach der Größe ihres Toleranzfaktors den Verbindungen Rb_2LiMF_6 entsprechen. Stattdessen bildete sich stets ein Gemisch der Kryolithe Tl_3MF_6 und Li_3MF_6.

Wurde dieses Gemisch nun erhöhtem Druck ausgesetzt, so bildeten sich in einer Druckreaktion die Verbindungen Tl_2LiMF_6 (M^{3+}= Al, Cr, Ga, V) in der an sich schon für Normaldruck erwarteten Cs_2NaCrF_6-Struktur. In ähnlicher Weise gelang es Babel [12], die entsprechende Eisen-Verbindung aus einem Gemisch

der binären Fluoride zu erhalten. Die Röntgenpulveraufnahmen der Hochdruckphasen enthielten meist noch die Linien der Kryolithe Tl_3MF_6, die bei Tl_2LiGaF_6 am stärksten, dagegen bei Tl_2LiAlF_6 gar nicht mehr auftraten. Dies hängt für Tl_2LiGaF_6 möglicherweise mit der dort beobachteten geringsten Volumenänderung zusammen, die sich auch darin ausdrückt, daß das Molvolumen von Tl_2LiGaF_6 etwas größer ist als das der entsprechenden Cr-Verbindung, während sonst das umgekehrte Verhältnis beobachtet wird. Die in der Tabelle unten angegebenen Molvolumina der Normaldruckphase wurden durch die Summe der Volumina der entsprechenden binären Fluoride gebildet, die dazu nötigen Angaben den Crystal Data [59] entnommen.

Wurde die Hochdruckphase von Tl_2LiAlF_6 ca. 60^h lang bei 400° in einer abgeschmolzenen Platinampulle getempert, so entstand in Umkehrung der Druckreaktion wieder das Gemisch der Kryolithe

Eine kubische Phase, wie sie im Fall der im vorigen Abschnitt beschriebenen Verbindungen vom Cs_2NaCrF_6-Typ bei hohem Druck auftrat, konnte Babel [12] am Beispiel der Verbindung Tl_2LiFeF_6 erst unter sehr viel höherem Druck (100 kbar) erhalten. Gegenüber der hexagonalen Modifikation ist hier eine Volumenkontraktion von 1.87% zu beobachten. Das Röntgenpulverdiagramm zeigte aber ziemlich breite Linien und war auch nicht frei von Fremdinterferenzen.

		Normaldruckphase				→	Hochdruckphase							
Verbindung	Toler.-faktor	Gitter-typ	Gitterkns. [Å] a	c	Mol.vol [cm³]	-ΔV [%]	Gitter-typ	Gitterkns. [Å] a	c	Mol.vol [cm³]	Experim. Bedingg. p kbar	T °C	t h
Tl_2LiAlF_6	1.051				88.11	3.83		5.86_7	28.31_3	84.74			
Tl_2LiCrF_6	1.029	Gemisch der Kryolithe $2\ Tl_3MF_6 + Li_3MF_6$ eingesetzt.			90.54	3.29	hex.roe	5.91_1	28.78_3	87.56			
Tl_2LiGaF_6	1.027				90.17	2.75	Cs_2NaCrF_6	5.92_1	28.77	87.69	40	400	2
$Tl_2Li\ VF_6$	1.022				93.10	4.36	12 L	5.94_0	29.02_3	89.04			
						4.93		5.92_3	29.05	88.67			
Tl_2LiFeF_6	1.021	Gemisch binärer Fluoride eingesetzt.			93.27	6.71	kub K_2NaAlF_6 6 L	8.32_9		87.01	100	400	2

Vergleicht man die Verbindungen Tl_2LiFeF_6, Rb_2LiFeF_6 und Cs_2NaFeF_6, deren Toleranzfaktoren alle im selben Intervall von 1.017-1.024 liegen, so scheint die druckinduzierte Erhöhung der kubischen Stapelfolge dichtester Schichten bzw. die Bildung eckenverknüpfter auf Kosten flächenverknüpfter Oktaeder in der Reihenfolge

$$Tl^+ < Rb^+ < Cs^+$$

zunehmend leichter vor sich zu gehen. Es könnte dies mit der Kompressibilität der betrachteten Ionen in Zusammenhang gebracht werden, die auch in dieser Reihe wächst, wie es etwa bei den entsprechenden Chloriden beobachtet wurde [118].

5. Verbindungen Cs_2LiMF_6

Die Verbindung Cs_2LiGaF_6, die in der 2L-$BaNiO_3$-Struktur kristallisiert (vgl. Kap. V), wurde nur dem relativ niedrigen Druck von 15 kbar ausgesetzt. Dabei wurde die Probe so präpariert, daß das Pulver auch einige größere Kristallbrocken eingebettet enthielt, die freilich zuvor nicht untersucht worden waren. Nach dem Druckversuch war es möglich, einen Einkristall unversehrt zu isolieren und röntgenographisch zu untersuchen.

Es zeigte sich, daß Pulver und Einkristall verschieden auf die Druckanwendung reagiert hatten, möglicherweise wegen eines doch vorhandenen stärkeren Druckgradienten innerhalb der Probe, vielleicht auch im Zusammenwirken mit korngrößenabhängigen lokalen Druckunterschieden. Das pulverförmige Cs_2LiGaF_6 hatte sich in eine rhomboedrische 9L-Modifikation umgewandelt, ähnlich wie sie von der $BaRuO_3$-Struktur her bekannt ist, in der auch $CsCoF_3$ oder die Tieftemperaturform von $CsNiF_3$ (vgl.Kap. VI) kristallisiert. Wegen der stöchiometrischen Zusammensetzung -bei geordneter Besetzung der Oktaederlücken mit 2 verschiedenen Kationen ist eine gerade Zahl von Schichten zu postulieren- musste hier jedoch die c-Achse verdoppelt werden, so daß ein 18L-Typ resultiert. Die Indizierung des Röntgenpulverdiagramms (C III 6) erfolgte jedoch nur mit der halben Gitterkonstanten. ü.

Die Untersuchung des unter Druck erhaltenen Cs_2LiGaF_6-Einkristalls ergab für diesen zwar ebenfalls hexagonale Symmetrie, doch wies die Größe der c-Achse auf eine 8L-Struktur hin. Solche 8L-Phasen wurden bereits von Katz u. Ward [106] für hexagonale Perowskite vorausgesagt und in jüngster Zeit bei Oxyden auch aufgefunden. Während $BaNb_{0.75}Li_{0.25}O_3$ [101] eine zu 3/4 kubische und zu 1/4 hexagonale Schichtabfolge zeigt, ist dieses Verhältnis bei 8L-$BaMnO_3$ [146] gerade umgekehrt. Wie weiter unten gezeigt, tritt bei höheren als den hier verwendeten Drucken für Cs_2LiMF_6-Verbindungen der 12L-Cs_2NaCrF_6-Typ mit der Schichtfolge hhcc (Dreiergruppen von flächenverknüpften Oktaedern) auf. Deshalb vermuten wir, daß der Einkristall von Cs_2LiGaF_6 unter 15 kbar Druck eher die Struktur von 8L-$BaMnO_3$ mit der größeren Zahl von 4 flächenverknüpften Oktaedern angenommen hat (vgl. Abb. IX-1). Weitere Untersuchungen wurden dadurch vereitelt, daß der Kristall nach einiger Zeit, wohl infolge innerer Spannungen, zerstäubte.

Unterwirft man Verbindungen Cs_2LiMF_6 höheren Drucken (50kbar), so ergeben sich dabei Phasen vom Cs_2NaCrF_6-Typ. Die auftretende erhebliche Volumenkontraktion wird durch den Uebergang der weiträumigen, nur Ketten flächenverknüpfter Oktaeder enthaltenden 2L-Struktur in die dreidimensional verbundene Raumnetzstruktur des 12L-Typs verständlich.

		Normaldruckphase					→	Hochdruckphase						
Verbindung	Toler.-faktor	Gitter-typ	Gitterkns. [Å] a	c	Mol.vol [cm³]	-ΔV [%]		Gitter-typ	Gitterkns. [Å] a	c	Mol.vol [cm³]	Experim. Bedingg. p[kbar]	T[°C]	t[h]
Cs_2LiGaF_6	1.102	hex Cs_2LiGaF_6 2 L	6.24_9	5.08_6	103.60	3.15		? 8L	6.21	19.95	100.33	(EK) 15	600	1
						3.90		hex.roe $BaRuO_3$ 9L (18L)	6.20_6	44.60	99.56			
Cs_2LiCrF_6	1.103		6.24_8	5.10_5	103.98	6.72		hex.roe Cs_2NaCrF_6 12 L	6.16_2	29.38	96.99	50	600	1
Cs_2LiFeF_6	1.095	Subst.gemisch einges. Mol.vol= Σ bin.Fluoride			106.85	7.59			6.18_7	29.67	98.74			

Der Uebergang konnte an den Verbindungen Cs_2LiFeF_6 und Cs_2LiCrF_6, von denen allerdings nur die letztere bei Normaldruck in der Cs_2LiGaF_6-Struktur zu fassen war (vgl. Kap. V), nachgewiesen werden. Die Verbindung Cs_2LiFeF_6, die ähnlich wie die Verbindungen Tl_2LiMF_6 bei Normaldruck nicht erhältlich war, bildete sich wie diese erst durch Druckreaktion in der analogen 12L-Struktur und konnte auf diese Weise stabilisiert werden. Es wurde ein Gemisch eingesetzt, das bei einem früheren Versuch zur Darstellung von Cs_2LiFeF_6 angefallen war. Beide Druckphasen, Cs_2LiFeF_6 und Cs_2LiCrF_6, waren gut kristallisiert und zeigten im Pulverdiagramm keine Fremdlinien. An den übrigen Verbindungen Cs_2LiMF_6 (M= Al,Ga,V) waren Versuche mit höheren Drucken nicht durchgeführt worden.

6. $CsNiF_3$

Zum Schluss soll noch kurz auf das Hochdruckverhalten der Verbindung $CsNiF_3$ eingegangen werden. Longo u. Kafalas [121,122] beschreiben neben dem in Kap. VI erwähnten Uebergang in die 9L-Form bei 5 kbar noch eine weitere, geringfügig temperaturabhängige Umwandlung bei etwa 50 kbar. Es wird dabei eine ebenfalls gelbe $CsNiF_3$-Modifikation gebildet, die in der hexagonalen 6L-$BaTiO_3$-Struktur kristallisiert, in der z.B. $RbNiF_3$ als Normaldruckphase auftritt [16]. Sie setzten dabei ein Gemisch der binären Fluoride etwa $1/2^h$ dem genannten Druck aus.

Um zu beobachten, wie sich die einheitliche 9L-Phase von $CsNiF_3$ gegenüber Druckanwendung verhält, komprimierten wir unser bei tiefer Temperatur erhaltenes Präparat (vgl. Kap. VI, S. 66) bei 600° eine Stunde lang auf 50 kbar. Die röntgenographische Auswertung der Druckprobe ergab eine nur etwa 10%ige Umwandlung in die erwähnte 6L-Modifikation. Die sichtbaren fünf stärksten Linien dieser Phase ergaben Gitterkonstanten, die mit den von Longo u. Kafalas [l.c.] angegebenen identisch waren (a= 6.05, c= 14.57 Å).

Nach dem von den genannten Autoren angegebenen Phasendiagramm sollte bei den gewählten Bedingungen eigentlich eine vollständige Umwandlung erfolgt sein. Zwei Gründe sind denkbar, um unser abweichendes Ergebnis zu erklären. Einmal ist natürlich

immer die Fehlerbreite bei derartigen Experimenten zu berücksichtigen, besonders, wenn Ergebnisse verglichen werden, die mit verschiedenen Druckapparaturen erhalten wurden.

Andererseits kann der Unterschied auch darin liegen, daß einmal von einem Gemisch der binären Komponenten ausgegangen wurde, ähnlich wie oben bei der Darstellung der Verbindungen Tl_2LiMF_6 von dem der ternären Komponenten, zum anderen von einer reinen Phase. Auch wenn im ersten Fall der Bereich der 9L-Phase durchlaufen wird, so ist ihre Bildung in der kurzen Zeit sicher nicht vollständig möglich. Vielmehr wird sich aus den Komponenten sogleich vorwiegend die unter den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen stabile 6L-Phase bilden. Demgegenüber kann eine Druck<u>umwandlung</u>, die hier eine martensitische Schichtverschiebung der reinen Phase erfordert [124], durchaus kinetisch benachteiligt sein. Es erscheint deshalb sinnvoll, bei Hochdruckexperimenten zwischen Druckreaktionen und Phasenumwandlungen bei erhöhtem Druck zu unterscheiden.

VIII Gemischte Alkalihexacyanoferrate (III) vom Typ $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ mit A= Na, K und Rb

Uebersicht

Es wurden die Verbindungen $Cs_2A[Fe(CN)_6]$, A= Na, K, Rb erstmalig dargestellt und durch ihre Gitterkonstanten und Ultrarotspektren im festen Zusatnd charakterisiert. Im Gegensatz zum bereits bekannten $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$ kristallisieren die Verbindungen nicht mehr kubisch, sondern sind monoklin verzerrt. Als Raumgruppe wird $P2_1/n$ vorgeschlagen und eine darauf basierende Strukturvorstellung diskutiert.

1. Darstellung

Die Herstellung der ungemischten Alkalihexacyanoferrate (III) $A_3[Fe(CN)_6]$ über das Silbersalz wird in C. I 1c, S. 132, beschrieben. Klare wässrige Lösungen von $Cs_3[Fe(CN)_6]$ und dem entsprechenden Salz $A_3[Fe(CN)_6]$ mit A= Li, Na, K und Rb wurden im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 vereinigt. An der Luft zur Trockene eingedunstet, führte dies zur Bildung der festen Verbindungen $Cs_2A[Fe(CN)_6]$. Es resultierten im Falle $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$ kleine würfelförmige Kristalle, bei $Cs_2Na[Fe(CN)_6]$ kleinere Würfel, daneben über kreuz und büschelweise verwachsene Kristallstäbe. Bei $Cs_2K[Fe(CN)_6]$ ergaben sich bis einige mm groβe, gut ausgebildete Würfel, während $Cs_2Rb[Fe(CN)_6]$ schlecht Kristallisierte.

Die Farbe der Kristalle war rotgelb, bei $Cs_2Rb[Fe(CN)_6]$ gelb; bei feinerer Verteilung waren die Verbindungen durchweg reingelb. $Cs_2Na[Fe(CN)_6]$ zeichnete sich durch einen besonders schönen goldfarbigen Oberflächenschimmer aus. In der Tatsache, daβ Kristalle dieser Verbindung bereits beim Vereinigen der Lösungen auszufallen begannen, äußert sich ihre relative Schwerlöslichkeit.

Dagegen lösen sich die übrigen der hergestellten Hexacyanoferrate, auch die ungemischten, in Wasser außerordentlich leicht mit intensiv gelber Farbe. In Alkohol sind alle Verbindungen schwerlöslich.

Die Ultrarotspektren gaben keinen Hinweis auf einen Kristallwasser gehalt der ungemischten Hexacyanoferrate. Die Untersuchung von $Cs_2K[Fe(CN)_6]$ mittels Differentialthermoanalyse und -gravimetrie ergab einen exothermen Ausschlag bei 280° und zeigte den Beginn der (exothermen) Zersetzung bei ca. 340°C. (demgegenüber wird von $K_3[Fe(CN)_6]$ beginnende Zersetzung schon bei 205° berichtet [103]). Bis 280° war ein Gewichtsverlust von etwa 10% festzustellen, der bei ca. 110° maximale Aenderung aufwies. Die Analysenergebnisse der genannten Verbindungen finden sich in C II 8 (S.144).

Unter dem Polarisationsmikroskop war nur $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$ optisch isotrop, was mit seiner kubisch beschriebenen Struktur übereinstimmt [171]. Die neu hergestellten übrigen drei Verbindungen waren alle stark doppelbrechend. Bei $Cs_2Na[Fe(CN)_6]$ wurde die Auslöschungsschiefe bestimmt, wobei sich zwischen Auslöschungsrichtung und Kristallkanten ein Winkel von etwa 30° ergab.

2. Ueberführung der Cyanide in die Fluoride

Gemäß der ursprünglichen Absicht, die Verbindungen vom Typ $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ nur als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der entsprechenden Hexafluoroferrate zu benutzen, wurden die genannten Verbindungen mit A= Li, Na, K und Rb mit elementarem Fluor behandelt. Wie schon früher in der Literatur erwähnt [157], eignen sich entsprechende Komplexsalze besonders zur Darstellung von Fluoriden, da nur die Anionen ausgetauscht zu werden brauchen und die übrigen Komponenten schon quasi atomar gemischt vorliegen. Darüberhinaus musste bei den Eisenverbindungen auch keine weitere Oxydation durch F_2 befürchtet werden [108], wie sie im Falle der Chromverbindungen eintreten kann (vgl. V 4a,S.57).

Die feingepulverten Hexacyanoferrate wurden in Korundschiffchen zwischen 250 und 400° im F_2-Strom fluoriert (vgl. C I 3, S.135). Die Reaktionszeit betrug 3h, musste aber bei $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$ doppelt so lang gewählt werden, da dort die Umsetzung offensichtlich schwerer verlief. Die gebildeten Fluoride waren reinweisse Pulver; einige im Falle von $Cs_2K[Fe(CN)_6]$ eingelegte größere Kristalle waren ebenfalls pulvrig zerfallen. Die Gewichtsabnahme entsprach in engen Grenzen der Erwartung (siehe C II 8,S.144).

Röntgenpulveraufnahmen der fluorierten Produkte brachten folgende Resultate: Aus $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$ bildete sich nicht die erwartete Verbindung Cs_2LiFeF_6; sondern sie zerfiel vielmehr in ein Gemisch der beiden Kryolithe Cs_3FeF_6 und Li_3FeF_6. Röntgenographisch war dabei nur die erste Verbindung zu erkennen. Analoge Verhältnisse ergaben sich beim Versuch der Darstellung von Cs_2LiFeF_6 aus den binären Fluoriden.

Die Fluorierung der drei übrigen Hexacyanoferrate führte zu kubischen Verbindungen vom Elpasolithtyp, die im Falle von Cs_2KFeF_6 und Cs_2RbFeF_6 auf Grund des Toleranzfaktors zu erwarten waren. Davon war die erste Verbindung bereits bekannt [13,92],die zweite wurde unseres Wissens bisher nicht beschrieben. Daß Cs_2NaFeF_6 ebenfalls kubisch auftrat, war überraschend: bildete sich doch bei der Darstellung aus den binären Fluoriden bei höherer Temperatur stets die in III beschriebene hexagonale Struktur. Diese ging dann allerdings bei Anwendung höherer Drucke (vgl. VII) in eine kubische Modifikation über. Es liegt hier also die gleiche Erscheinung vor wie bei $CsNiF_3$, daß die durch Fluorierung bei verhältnismäßig tiefer Temperatur erhaltene Form einer Hochdruckphase entspricht (vgl. VI). DTA-Untersuchungen an dem so erhaltenen Cs_2NaFeF_6 zeigten bis zum Schmelzpunkt bei 800 ± 5°C keine Umwandlung. Wie sich röntgenographisch zeigen ließ, kristallisierte aus der Schmelze jedoch die oben erwähnte hexagonale Modifikation aus.

Die Röntgenpulveraufnahmen der drei genannten Verbindungen ließen sich kubisch flächenzentriert mit folgenden Gitterkonstanten indizieren (siehe C III 8, S. 156):

Cs_2NaFeF_6 8.77_4 Å
Cs_2KFeF_6 9.04_6 Å
Cs_2RbFeF_6 9.20_2 Å

Die Gitterkonstante von Cs_2NaFeF_6 entspricht dabei der für die Hochdruckphase gefundenen, die von Cs_2KFeF_6 der früher berichteten [l.c.].

3. Röntgenographische Untersuchung der Hexacyanoferrate

Von der Verbindungen $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ mit A= Li, Na und K wurden Einkristall-Röntgenaufnahmen angefertigt. Verwendet wurde eine Präzessionskamera mit Mo-Kα- und eine Weissenbergkamera mit Cu-Kα-Strahlung.

$Cs_2Li[Fe(CN)_6]$. Diese Verbindung gab das Beugungsmuster, das von der kubischen Elpasolithstruktur zu erwarten war [171] Die in der Literatur angegebene Gitterkonstante (a= 10.57, Å) wurde bestätigt und das Pulverdiagramm damit indiziert (Abb. VIII-1).

$Cs_2K[Fe(CN)_6]$. Hiervon wurden Aequator-Präzessionsaufnahmen parallel zu zwei Würfelflächen gemacht. Dabei ergaben sich bei einem Zwischenwinkel von 93.3° (Drehung um die Dialachse) identische Beugungsbilder. Die zugehörige dritte Hauptebene wurde mit einer Weissenbergaufnahme in derselben Orientierung erfasst. Die für diese Aufstellung beobachteten systematischen Auslöschungen stimmten aber mit keiner monoklinen Raumgruppe überein. Erst Präzessionsaufnahmen von Ebenen, die diagonal zu den vorerwähnten lagen, ergaben zusammen mit der Weissenbergaufnahme ein Auslöschungsmuster, das der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ genügte.

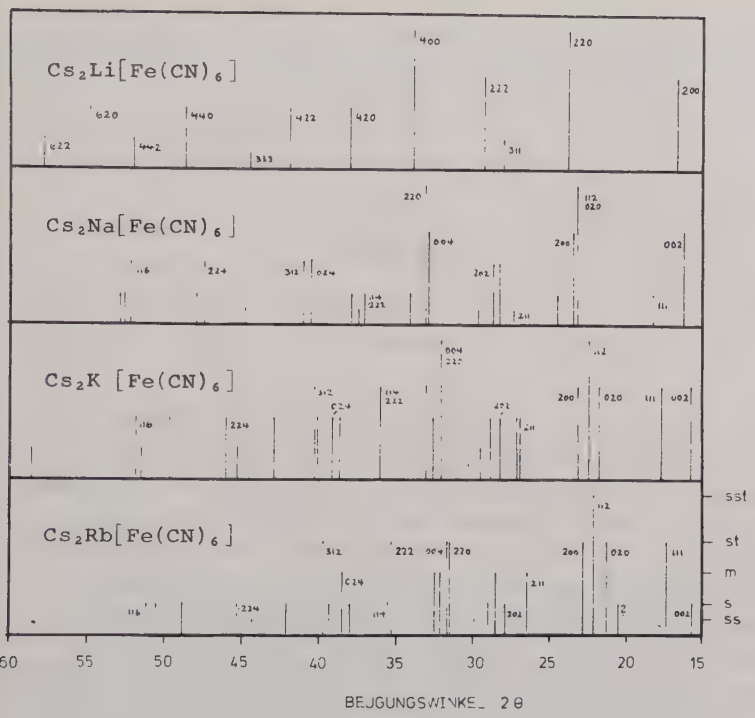


Abb. VIII-1

Strichdiagramme der ausgewerteten Röntgenpulveraufnahmen (Cu Kα-Strahlung) von gemischten Alkalihexacyanoferraten(III).

Tab. VIII-1

Zusammengefasste Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung an gemischten Alkalihexacyanoferraten (III).

Raumgruppe $P2_1/n$ z= 2						
Verbindung	Gitterkonstanten [Å]				Dichte [g/cm³]	
	a	b	c	β [°]	ber.	gem.
$Cs_2Na[Fe(CN)_6]$	7.59	7.69	10.885	90.0	2.62	2.72
$Cs_2K[Fe(CN)_6]$	7.67	8.125	11.15	89.8	2.47	2.48
$Cs_2Rb[Fe(CN)_6]$	7.78	8.135	11.28	89.7	2.56	2.71

Es wurde beobachtet:

a= 7.67 b= 8.12_5 c= 11.15 Å β= 89.8°

h k ℓ	beliebig (durch Aufnahmen höherer Schichten überprüft
h k 0 0 k ℓ	beliebig
h 0 ℓ	nur für h+ℓ = 2n vorhanden
h 0 0 0 0 ℓ	nur für h, ℓ = 2n vorhanden
0 k 0	nur für k = 2n vorhanden

Diese im folgenden als 'kleine monokline Zelle' bezeichnete Aufstellung besitzt nur das halbe Volumen der zuvor erhaltenen. Für zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle stimmt die berechnete Dichte ausgezeichnet mit der pyknometrisch gemessenen überein (siehe Tab.VIII-1). Mit den angegebenen Gitterkonstanten liess sich auch das Röntgenpulverdiagramm vollständig indizieren. Dieselben Gitterkonstanten ergaben sich übrigens auch mit einem Gitterkonstantensuchprogramm des Einkristalldiffraktometers [64]. Obwohl der monokline Winkel β dieser Aufstellung sehr nahe 90° liegt, war eine orthorhombische Raumgruppe auch deshalb auszuschliessen, weil die Intensitäten einiger sonst symmetrieäquivalenter Reflexe deutlich verschieden waren, z.B. $40\bar{2}$ und 402, $50\bar{1}$ und 501, $50\bar{3}$ und 503.

<u>$Cs_2Rb[Fe(CN)_6]$.</u> Hiervon konnten keine Einkristallaufnahmen angefertigt werden, da die Substanz schlecht kristallisierte. Das Pulverdiagramm war jedoch dem der Verbindung $Cs_2K[Fe(CN)_6]$ sehr ähnlich und wurde dementsprechend monoklin indiziert. Dabei konnte lediglich ein schwacher Reflex nicht zugeordnet werden. Die so erhaltenen Gitterkonstanten der wahrscheinlich isostrukturellen Rb- und K-Verbindung finden sich in Tab. VIII-1.

$Cs_2Na[Fe(CN)_6]$. Bereits Pausewang [140] stellte fest, daß diese Verbindung nicht mehr kubisch kristallisiert. Einkristallaufnahmen von $Cs_2Na[Fe(CN)_6]$ ergaben hinsichtlich der Gitterkonstanten praktisch drei gleichlange Achsen (ca. 10.81 Å), zwei Winkel von genau 90° und einen dritten, der nur wenig davon abwich. Hierbei waren die Kristallachsen parallel zu den Würfelkanten des Kriställchens orientiert. Hinsichtlich der systematischen Auslöschungen war folgendes zu beobachten:

h k ℓ	beliebig
h k 0	nur für h+k= 2n vorhanden
h 0 ℓ	nur für h= 2n vorhanden
0 k ℓ	nur für k= 2n vorhanden
0 0 ℓ	nur für ℓ= 2n vorhanden
h 0 0 0 k 0	nur für h,k= 2n vorhanden

Diese Bedingungen führen auf die orthorhombische Raumgruppe Pban (Nr. 50 [99]), allerdings nur unter der Annahme, daß die Bedingung: 0 0 ℓ nur für ℓ= 2n vorhanden, zufällig auftritt. Die im orthorhombischen System geforderte Symmetrieäquivalenz der Reflexe h k ℓ = $\bar{h}$ k ℓ usw. konnte mit den vorhandenen Aufnahmen bestätigt werden. Die sich ergebenden Gitterkonstanten entsprechen den Abmessungen einer leicht rhombisch verzerrten Elpasolithzelle mit 4 Formeleinheiten Inhalt.

Gegen diese orthorhombische Aufstellung von $Cs_2Na[Fe(CN)_6]$ sprach jedoch, neben der geringen Abweichung eines Winkels von 90° und der Annahme einer zufälligen Auslöschung, noch folgendes: Wie erwähnt, wurde bei der Na-Verbindung unter dem Polarisations-Mikroskop schiefe Auslöschung gegenüber den Würfelkanten des Kristalls und damit gegenüber den gewählten Kristallachsen beobachtet. Dies ist mit einer orthorhombischen Symmetrie unvereinbar, die gerade Auslöschung fordert. Zum anderen läßt sich die im Pulverdiagramm deutlich erkennbare Aufspaltung des Reflexes 222 bei orthorhombischer Indizierung nicht erklären. Aus diesen Gründen ist auch für die Verbindung $Cs_2Na[Fe(CN)_6]$ nur monokline Symmetrie anzunehmen. Analog dem Vorgehen bei $Cs_2K[Fe(CN)_6]$ wurde eine Achse beibehalten und die Diagonallage zu den 'orthorhombischen' Achsen als neue Orientierung gewählt. Die für die Raumgruppe $P2_1/n$ verlangten Auslöschungsbedingungen h k ℓ = beliebig sowie {h} 0 0 nur für {h}= 2n vorhanden usw. wurden bestätigt, die übrigen Auslöschungen allerdings nicht durch weitere Aufnahmen mit neuorientiertem Kristall bewiesen.

In Analogie zu der bei $Cs_2K[Fe(CN)_6]$ gefundenen Raumgruppe $P2_1/n$ wird diese auch für $Cs_2Na[Fe(CN)_6]$ postuliert. Die in Tab. VIII-1 wieder gegebenen transformierten Gitterkonstanten, mit denen nun auch das Pulverdiagramm vollständig indiziert werden konnte, weichen jedoch charakteristisch von den für die K- und Rb-Verbindung ermittelten ab: Zwei Achsen sind beinahe gleich, der monokline Winkel β liegt bei genau 90°. Darin zeigt sich der pseudoorthorhombische Charakter auch der kleineren monoklinen Zelle.

Die Strichdiagramme der Pulveraufnahmen aller drei erstmals hergestellten gemischten Alkalihexacyanoferrate sind in Abb. VIII-1, ihre Auswertung erfolgt in C III 7, S.156. Die Gitterkonstanten nebst berechneter und gemessener Dichte sind in Tab. VIII-1 zusammengestellt. Bei der Na- und der Rb-Verbindung weicht die gemessene Dichte gegenüber der berechneten nach oben ab.

Dies ist vielleicht auf unvollständiges Auswaschen von Alkalichlorid in den Ausgangsverbindungen zurückzuführen, wie auch in C I 1c (S.132) näher erläutert wird.

Das letzte Glied der Reihe $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ mit A= Cs, das zu den ungemischten Alkalihexacyanoferraten überleitet, wurde ebenfalls in schönen Kristallen erhalten. Da die röntgenographische Auswertung jedoch noch nicht abgeschlossen ist, soll nur das Ultrarotspektrum dieser Verbindung in die Strukturbetrachtungen einbezogen werden.

4. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen*)

Zur Ergänzung der röntgenographisch erhaltenen Informationen über die gemischten Alkalihexacyanoferrate des Typs $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ wurden noch die Ultrarotspektren dieser Verbindungen im festen Zustand aufgenommen. Folgende Ueberlegungen spielten dabei eine Rolle:

Nach neueren Untersuchungen [58] zeigt die C-N-Valenzschwingung von $K_3[Fe(CN)_6]$ eine, wenn auch kleine Aufspaltung. Aehnliches gilt für $Rb_3[Fe(CN)_6]$, wo zusammen mit einer Aufspaltung der zugehörigen ^{13}C-Schwingung auch die einer Interkombinationsschwingung beobachtet wurde (vgl. Abb. VIII-2). Im Gegensatz dazu wird für $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$ nur eine scharfe Bande berichtet [4], die auch durch eigene Messung bestätigt werden konnte. Da nun die letztgenannte Verbindung streng kubisch kristallisiert [171], müssen die im Ultraroten beobachtbaren unsymmetrischen Schwingungen am $[Fe(CN)_6]$-Oktaeder dreifach entartet bleiben (Rasse F_{1u}), entsprechend der Punktlagen- oder 'site'-Symmetrie O_h.

---

*) An dieser Stelle sei Herrn Dr. F. Weller für seine freundliche Unterstützung bei der Aufnahme und Interpretation der Ultrarotspektren gedankt.

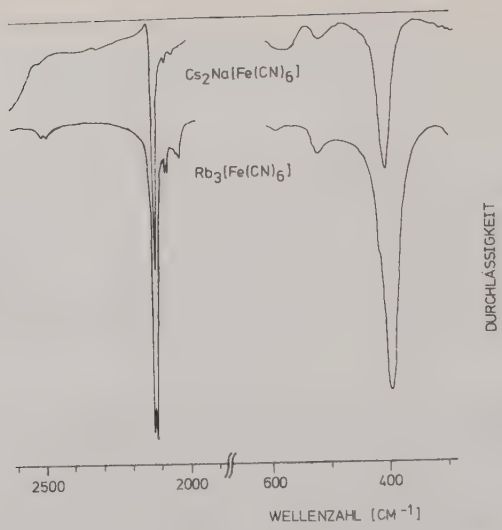


Abb. VIII-2

Ausschnitt aus den Ultrarotspektren von $Cs_2Na[Fe(CN)_6]$ als Beispiel für die gemischten und von $Rb_3[Fe(CN)_6]$ als Beispiel für die ungemischten Alkalihexacyanoferrate (III).

Tab. VIII-2

Auswertung der Ultrarotspektren gemischter Alkalihexacyanoferrat

Die Angabe der Bandenlagen erfolgt in cm^{-1} und ist auf etwa ± 3 Wellenzahlen genau. Die Aufnahmen wurden als Nujol-Verreibungen (nur $Rb_3Fe(CN)_6$ als KBr-Pressling) bei Raumtemp. durchgeführt. Zum Vergleich sind Daten von $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$ [4] sowie einiger Verbindungen $A_3[Fe(CN)_6]$, A= K [58], Rb, Cs mitaufgeführt.

Es bedeutet: +: Ergänzung aus eigener Messung
sf: scharf, st: stark, s: schwach, ss: sehr schwach

Verbindung	ν_{CN} +5 Fe-CN	ν_{CN}	ν_{CN}	?	ν_{Fe-C}	δ_{Fe-CN}
$Cs_2Li[Fe(CN)_6]$	-	2128	+2083 ss	+585 ss	520	407
$Cs_2Na[Fe(CN)_6]$	-	2120 sf st	2080 ss	567 s	510 s	397 st
$Cs_2K[Fe(CN)_6]$	2498 s	2110 sf st	2070 ss	555 s	500 ss	392 st
$Cs_3Rb[Fe(CN)_6]$	2493 s	2110 st st	2070 ss	550 s	-	390 st
$K_3[Fe(CN)_6]$	+2500 ss	2116 2120	+2070 st s	+555 ss	512	390
$Rb_3[Fe(CN)_6]$	2490 2510 ss	2118 2120 sf st	2072 2080 sf s	585 ss	517 s	393 st
$Cs_3[Fe(CN)_6]$	2492 ss	2112 sf st	2070 sf s	-	510 s	394 st

Anders ist es bei den bisher bekannten ungemischten Verbindungen $A_3[Fe(CN)_6]$: Das Kalium- ebenso wie das Rb-Salz wird monoklin beschrieben [20]. Auf Grund der angegebenen Punktlagen und ihrer Parameter (für die Co-Verbindung [190]) ergibt sich tatsächlich ein leicht verzerrtes Oktaeder, was eine Aufhebung der dreifachen Entartung der Oktaederschwingungen zur Folge hat und zu der oben erwähnten Aufspaltung der Ultrarotlinie führt.

Unter diesem Gesichtspunkt, nämlich um festzustellen, ob die $[Fe(CN)_6]$-Oktaeder verzerrt oder regulär sind, erfolgte auch die Aufnahme der Ultrarotspektren der Verbindungen $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ mit A= Na, K, Rb, Cs. Nujol-Verreibungen der feingepulverten Proben zwischen CsJ- oder KBr-Fenstern wurden bei Zimmertemperatur im Bereich von 250 bis 4000 cm^{-1} auf Perkin-Elmer-Geräten des Typs 225 bzw. 457 vermessen. Die in Tab. VII-2 angegebene Zuordnung der Banden orientierte sich am bekannten Spektrum von $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$ bzw. wurde wie bei Nakamoto [129] beschrieben vorgenommen.

Die besonders interessierende Bande der C-N-Valenzschwingung war in allen vier Fällen sehr scharf und unaufgespalten vertreten. Ein jeweils nach kleineren Wellenzahlen verschobener auf-oder angesetzter sehr schwacher Haken wurde der zugehörigen ^{13}C-Schwingung zugeordnet [58]. Im übrigen traten die erwarteten Linien der Fe-C-Valenzschwingung und der Fe-CN-Knickschwingung auf, die beide im Verlauf vom Na- zum Rb-Salz zunehmend langwelliger lagen. Die Fe-C-Valenzschwingungen wurden in dieser Reihe immer intensitätsschwächer und waren bei $Cs_2Rb[Fe(CN)_6]$ schon nicht mehr beobachtbar. Eine beim $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$ beschriebene und auch gemessene Libration bei ca 311 cm^{-1}, dh. eine Schwingung ganzer Gitterkomplexe im Kristall gegeneinander, wurde bei der Na-Verbindung nicht mehr beobachtet.

In Tab. VIII-2 sind schwache bis sehr schwache Banden bei 550-585 Wellenzahlen aufgeführt, die nicht zugeordnet werden konnten. Sie traten mit Ausnahme von $Cs_3[Fe(CN)_6]$ bei allen vermessenen Spektren auf und zeigten im Falle der gemischten Verbindungen mit zunehmender Größe des A-Ions eine Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen. Eventuell könnte es sich dabei um die Fe-C-Valenzschwingung von Fe(II) handeln, die bei ca. 580 cm^{-1} auftritt [58]. Die dann aber auch zu erwartende (intensitätsstärkere) C-N-Valenzschwingung des Fe(II)-haltigen Oktaeders bei ca 2040 cm^{-1} war jedoch nur andeutungsweise vorhanden. Wie schon erwähnt, gaben die IR-Spektren keinen Hinweis auf einen evtl. Wassergehalt der Proben.

5. Diskussion einer Strukturvorstellung

Für die Verbindungen der Art $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ mit A= Na, K, Rb soll im folgenden ein Strukturmodell auf Grund der röntgenographischen und ultrarotspektroskopischen Befunde diskutiert werden. Eine Absicherung dieses Modells durch eine vollständige röntgenographische Einkristall-Strukturermittelung an $Cs_2K[Fe(CN)_6]$ ist noch nicht abgeschlossen.

Ein Strukturmodell wird sich an der idealen kubischen Elpasolithzelle, die für $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$ gefunden wurde [187,171], orientieren müssen. Der Ersatz von Li durch die zunehmend größeren Alkaliionen Na, K und Rb dürfte diese Struktur zwar verzerren; aber es steht zu erwarten, daß die Verzerrung stetig vor sich geht und deshalb die weniger symmetrische zur höher symmetrischen Struktur im Verhältnis einer 'abgeleiteten Struktur' im Sinne Buergers [36] stehen wird. Die Teilchen Cs, A und $[Fe(CN)_6]$, wobei wir letzteres als <u>ein</u>, wenn auch strukturiertes Teilchen betrachten wollen, werden also in vergleichbaren Lagen zueinander angeordnet sein. Unter Verlust von Symmetrieelementen werden sich diese Teilchen dann allerdings etwas verschieben oder verdrehen, um so der wachsenden Größe des A-Ions auszuweichen und die Struktur insgesamt zu verzerren.

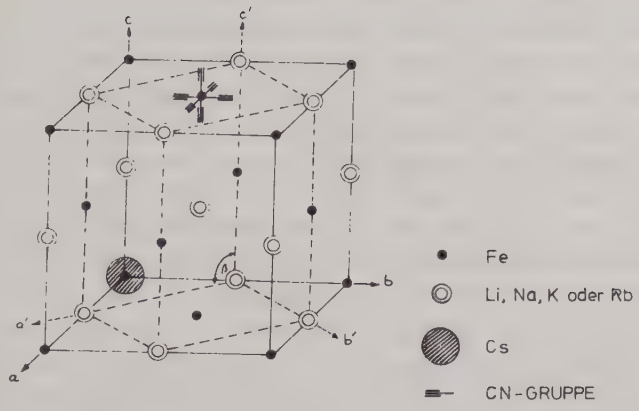


Abb. VIII-3

Schematische Darstellung der idealen Elpasolithzelle von $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$ (———, Achsen a,b,c) sowie darin einbeschrieben die kleine monokline Zelle der übrigen Verbindungen $Cs_2A[Fe(CN)_6]$, A= Na, K, Rb (- - -, Achsen a',b',c').

Der Uebersichtlichkeit halber ist nur ein Cs-Atom und eine Cyanid-Gruppe eingezeichnet.

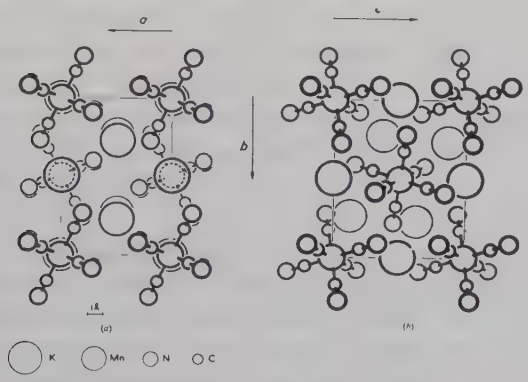


Abb. VIII-4

Projektionen der Struktur von $K_3[Mn(CN)_6]$.

(Abb. nach Gupta u. Milledge [77]).

Solche Verzerrungen liegen stark ausgeprägt bei den Verbindungen $K_3[M(CN)_6]$, M(III)= Cr, Mn, Fe, Co vor. Die Kaliumverbindungen wurden bisher als einzige der ungemischten Hexacyanoferrate (III) in Hinsicht auf ihre Kristallstruktur näher untersucht [74,20, 112, 43]. Die Ergebnisse sind durch Erscheinungen wie Polymorphie und Zwillingsbildung nicht ganz einheitlich, doch scheint die Grundeinheit der Struktur eine in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit z= 2 beschriebene monokline Zelle zu sein, deren Abmessungen ungefähr folgende Werte besitzen:

a= 7.1 b= 10.4 c= 8.4 Å β= 107°

Zur Illustration ist die Struktur von $K_3[Mn(CN)_6]$ in Abb. VIII-4 gezeigt [77]. Die sechs K-Ionen verteilen sich dabei auf zwei verschiedene Punktlagen der erwähnten Raumgruppe, nämlich

2 K auf 2c: 0 0 $\frac{1}{2}$ und 4 K auf 4e: x y z
($x \approx \frac{1}{2}$, $y \approx \frac{1}{4}$, $z \approx \frac{1}{8}$)

Durch geordnete Besetzung allein der Position 2c mit einem kleineren Ion A' sollte man von den monoklinen Verbindungen $A_3[M(CN)_6]$ zu höhersymmetrischen Verbindungen der Art $A_2A'[M(CN)_6]$ gelangen, ähnlich, wie aus Kryolithen A_3MF_6 durch geeignete Substitution kubische oder hexagonale Elpasolithe $A_2A'MF_6$ erhalten werden können. Bei den Hexacyanoferraten (III) ist ein Übergang zu kubischer Symmetrie offensichtlich nur bei Kombination der in ihrer Größe extrem verschiedenen Ionen Cs und Li gegeben, wobei Verbindungen des Typs $A_2Li[M(CN)_6$ allerdings noch nicht untersucht sind, wenn A= Rb,K, oder Na.

Die Verbindungen $K_3[M(CN)_6]$ können indessen nur bedingt als Modell für die Verzerrungen der hier betrachteten Verbindungen $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ dienen. Denn bei den letztgenannten spielt die Größe des Cs-Ions eine nicht unerhebliche Rolle beim Aufbau des Kristallgitters. Dies zeigt sich auch darin, daß $Cs_3[Fe(CN)_6]$ nicht isotyp mit der Kaliumverbindung ist [38]. Der anschaulichere Ausgangspunkt für Modellvorstellungen zur Struktur der Verbindungen $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ wird zudem der kubische Vertreter $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$ bleiben.

Die Struktur von $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$ ist durch eine lineare Anordnung Fe-CN-Li entlang der kubischen Zellkante charakterisiert. Zwar ist primär Fe von den CN-Gruppen koordiniert, doch bestehen sicherlich auch Bindungen zwischen dem kleinen Li und dem Stickstoff der CN-Gruppe. Das große Cs befindet sich in der Mitte der Achtelwürfel der Elementarzelle und ist von 12 CN-Gruppen oder vielmehr den π-Elektronen ihrer Mehrfachbindungen 'edge-on' koordiniert (siehe Abb.VIII-3). Die Verhältnisse gleichen denen in der ebenfalls kubischen Struktur von K_2LiCrF_6 (vgl.III), mit dem Unterschied, daß wegen der linearen Ausdehnung der Cyanidgruppen das Gitter insgesamt stark geweitet ist. Nur die großen Cs-Ionen sind in der Lage, das weiträumige Gerüst zu füllen. Selbst das geschieht nur unvollständig, wie der bei der Strukturermittelung gefundene relativ hohe Temperaturfaktor von B= 3.70 $Å^2$ für Cs zeigt [171].

Durch den Ersatz des Li durch das nächstgrößere Na-Ion würde bei weiterhin linearer Anordnung der Raum für das Cs noch größer, die Struktur also instabiler werden. Eine Stabilisierung könnte nun dadurch eintreten, daß durch geringfügige Drehungen der $[Fe(CN)_6]$-Oktaeder die lineare Verknüpfung Fe-CN-Na durch eine leicht gewinkelte ersetzt wird und zudem kleine Verschiebungen des Cs-Ions erfolgen: Insgesamt könnte dadurch dessen Koordinationssphäre verdichtet werden. Bei weiterer Vergrößerung der A-Ionen und Fortsetzung dieser Umordnung wäre noch folgender Gesichtspunkt zu berücksichtigen: Ist das Li noch sechsfach von NC-Gruppen koordiniert, so ist mit wachsender Größe des A-Ions, die sich schließlich stark der Größe des Cs nähert, eine Konkurrenz zwischen diesen beiden Teilchen um gleichartige Koordination bezüglich der Cyanidgruppe zu erwarten. Bei Einbau der schwereren A-Ionen sollte so eine mittlere und für alle Alkaliionen ähnliche Cyanidkoordination angestrebt werden, die stärkere Oktaederdrehungen und Verschiebungen des Cs aus seiner idealen Lage bewirken dürfte.

Die für $Cs_2K[Fe(CN)_6]$ gefundene und für die Na- und Rb-Verbindung postulierte Raumgruppe $P2_1/n$ erlaubt die gleiche relative Anordnung der Teilchen wie im Elpasolithgitter und darüberhinaus auch noch die erwähnten Bewegungen der Ionen, wenn man folgende Punktlagenbesetzung annimmt (vgl. C V, S.)

2 A	in	2a	0 0 0 ; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	
2 Fe	in	2d	0 0 $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ 0	
4 Cs	in	4e	x y z	(ideal: $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{4}$)
4 C	in	4e	x y z	(ideal: Schwerpunkt $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$ 0)
4 N	in	4e		
usw.				

Auf diese Weise gelangt man zu der in Abb. VIII-3 skizzierten kleinen monoklinen Zelle. Das Verhältnis dieser zu der kubischen Zelle entspricht völlig dem Verhältnis der Struktur von K_3CrF_6 oder Na_3AlF_6 zu K_2LiCrF_6, wo ebenfalls orthorhombisch bzw. monoklin verzerrte Gitter aus einer hochsymmetrischen Struktur abgeleitet wurden. Uebrigens beschreiben Naray-Szabo und Sasvari [131] den eigentlichen Kryolith Na_3AlF_6 ebenfalls in der Raumgruppe $P2_1/n$. Hier wurde diese durch Transformation aus $P2_1/c$ erhältliche Raumgruppe gewählt (siehe C V.2, S. 163), weil dadurch der monokline Winkel nahe 90° erhalten bleibt.

Der Einfluss der wachsenden Ionen A auf die Gitterkonstanten und auf die Struktur läßt sich deutlich machen, wenn man aus der kleinen monoklinen Zelle eine doppelt so große konstruiert, die direkt der verzerrten Elpasolithzelle entspricht. Als Gitterkonstanten [in Å bzw. °] ergeben sich dabei:

$Cs_2A[Fe(CN)_6]$	A→	Li	Na	K	Rb
	a	10.54	10.80	11.18	11.29
	b	10.54	10.80	11.16	11.23
	c	10.54	10.88	11.15	11.28
	β	90.00	89.25	86.70	87.44
	$r(A^+)$	.74	1.02	1.38	1.49
Radienzunahme			.28	.64	.75
a $(Cs_2A[Fe(CN)_6])$		10.54	11.10	11.82	12.04

Zum Vergleich sind die Radien der Alkaliionen für KZ VI (nach Shannon und Prewitt [163]) sowie daraus berechnete Gitterkonstanten bei Annahme linearer Anordnung für ideale Elpasolithzellen mit in die Tabelle aufgenommen. Die Radienzunahme ist als Differenz zum Ionenradius des Li-Ions gebildet; die fiktive Gitterkonstante a ($Cs_2A[Fe(CN)_6]$) ergibt sich aus: a ($Cs_2Li[Fe(CN)_6]$) + 2 x Radienzunahme.

Man sieht, daß neben einer geringen Abweichung des Winkels von 90° zwar eine Aufweitung des Gitters entsprechend der zunehmenden Größe von A erfolgt, diese jedoch kleiner ist, als für lineare Anordnung berechnet. Man wird daraus auf eine Oktaederdrehung schließen dürfen, die eine Verkürzung der Zellkanten ermöglicht.

Die Verzerrung ist im Falle von $Cs_2Na[Fe(CN)_6]$ am geringsten: möglicherweise wird bei dieser Verbindung eine optimale Packung und damit maximale Gitterenergie erreicht, womit sich auch ihre relative Schwerlöslichkeit in Wasser erklärte. In diesem Zusammenhang sei auf die einzige Verbindung hingewiesen, die den hier besprochenen ähnelt und über die sich Aussagen in der Literatur finden, nämlich $Cs_2Ca[Fe(CN)_6]$. Die $[Fe(CN)_6]$-Gruppe mit Fe(II) verhält sich gleich wie die mit Fe(III) [41] und Na^+ und Ca^{2+} besitzen praktisch denselben Ionenradius (1.02 bzw. 1.00 Å für KZ VI [163]). Die Verbindung wurde durch Fällung aus wässriger Lösung gewonnen [173], wird allerdings im Gegensatz zu unseren Ergebnissen an $Cs_2Na[Fe(CN)_6]$ kubisch beschrieben (a= 10.7 Å [3]). Vielleicht spielt hier doch die etwas geringere Größe von Ca^{2+} eine Rolle, sicher aber seine stärker polarisierende Wirkung, die eine reguläre, sechsfache Koordination begünstigt.

Die Aufweitung des Gitters bei den $Cs_2A[Fe(CN)_6]$-Verbindungen und die zunehmende Verzerrung zeigt anschaulich Abb. VIII-1, wo ihre Strichdiagramme untereinander gezeichnet sind.

Außer der Lageverschiebung und der vermehrten Aufspaltung fällt in Abb. VIII-1 auch eine Intensitätsumkehr mancher Reflexe mit zunehmender Größe von A auf: Z.B. wird der Reflex (002) schwächer, (111) dagegen stärker. Steht auch dies mit dem skizzierten Modell in Einklang?

Als Näherung sei nur der Kationenbeitrag zum Strukturfaktor berechnet: $F(Kat) = 2f_{Fe}\,G_{Fe} + 2\,f_A\,G_A + 4\,f_{Cs}\,G_{Cs}$

Dabei bedeutet f den Atomformfaktor und G den geometrischen Strukturfaktor für die Raumgruppe $P2_1/n$ (siehe C V 2, S. 163).

Für den Reflex (002) erhält man $F(Kat) = 8f_{Fe} + 8f_A - 16f_{Cs}$, wenn man für Cs die ideale Lage z= 1/4 annimmt. Ein Abweichen von dieser sowie ein Ansteigen von f_A mit größer werdendem A führt beides zu einem Absinken des Betrages von F(Kat). Beide Effekte können hier nicht getrennt werden, wohl aber bei dem Reflex (111): Zu diesem liefern die Ionen auf speziellen Lagen, also Fe und A, keinen Beitrag; ebenso Cs, wenn die ideale Lage y= 0 besetzt wird. Für das Ansteigen der Intensität dieses Reflexes ist also ein Herausrücken von Cs aus dieser Lage oder ein zunehmender Anionenbeitrag zu fordern.

Aus den Ultrarotspektren der Verbindungen $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ liess sich auf unverzerrte $[Fe(CN)_6]$-Oktaeder schliessen. Obgleich in unserem Strukturmodell die Raumgruppe nicht mehr die Punktsymmetrie O_h, sondern nur noch C_i aufprägt, scheinen die Oktaeder von der Symmetrieerniedrigung nicht betroffen. Dies ist angesichts der allgemeinen Gitteraufweitung und der zunehmend schwächer polarisierenden Wirkung der A-Ionen verständlich.

Da auch das Ultrarotspektrum von $Cs_3[Fe(CN)_6]$ keinen Hinweis auf eine Oktaederverzerrung gab, wird man diese Verbindung, diezugleich das Endglied der gemischten und ungemischten Hexacyanoferrate darstellt, folgendermaßen einzuordnen haben: Die Verzerrung ist vielleicht ähnlich wie im $Cs_2Rb[Fe(CN)_6]$, aber wohl geringer als im $Rb_3[Fe(CN)_6]$, mit dem auch sein Röntgenpulverdiagramm wenig Aehnlichkeit hat. Bereits früher wurde in der Literatur betont [74,38], daß die reine Cs-Verbindung nicht isotyp mit ihren Homologen Rb_3- und $K_3[Fe(CN)_6]$ ist. Allerdings gelang eine Indizierung unseres Pulverdiagramms m für $Cs_3[Fe(CN)_6]$ publizierten Gitterkonstanten nicht.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Fluoriden, wird im besprochenen System der Hexacyanoferrate(III) $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ durch den Einbau verschieden großer A-Ionen nur im Extremfall mit A= Li eine hochsymmetrische Struktur ausgebildet. Diese verzerrt sich mit größer werdendem A stetig und scheint ohne Sprung zur Verbindung $Cs_3[Fe(CN)_6]$ überzuleiten.

IX Diskussion der Ergebnisse

Die in den vorausgegangenen Kap. II-VIII erhaltenen Ergebnisse sollen im folgenden unter einigen gemeinsamen Gesichtspunkten betrachtet und in den Rahmen des bisher Bekannten eingefügt werden.

1. Vorliegende Struktursystematiken

Der vergleichsweise geringe Umfang der hier gemachten Untersuchungen gestattet hinsichtlich einer Struktursystematik nur, bestehende Modelle zu ergänzen und durch einige Details zu erweitern. Solche Systematiken, die allerdings auf eine Vielzahl von Strukturtypen anwendbar sind, liegen im bereits erwähnten Modell der dichtesten Kugelpackungen [120] und in einer Betrachtung von Wells [193] vor, der die verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten von Oktaedern zu Grunde legt. Insbesondere bei den hexagonalen Varianten der Elpasolithfamilie machten wir von beiden Betrachtungsweisen Gebrauch: Die Art der Abfolge dichtest gepackter Schichten AF_3 führt zu unterschiedlich verbundenen Oktaedern MF_6 bzw. $A'F_6$. Im Falle der Cyanide (Kap. VIII) kann man freilich nicht mehr von Kugelpackung der Anionen sprechen, so daß hier dieses weitgefasste Modell seine Grenzen findet.

Die allgemeinen Bauprinzipien der Fluoride wurden von Hoppe [91 und Babel [7] mit Hilfe der vorliegenden, aus der Literatur bekannten Ergebnisse untersucht. Eine dergestalt empirische Struktursystematik macht deutlich, welch kleinen Ausschnitt einerseits die von uns behandelten Verbindungen bilden, wie durchgängig erkennbar aber andererseits solche Bauprinzipien wie beispielsweise Ausbildung von Inselstrukturen (kubischer Elpasolith) oder Kettenstrukturen (hexagonaler 2L-Typ) sind.

Es seien noch drei weitere struktursystematische Arbeiten genannt, die ziemlich genau das von uns behandelte Gebiet um-

fassen. Mit Hilfe des Modells dichtester Schichten leiteten Katz u. Ward [106] die hexagonalen Varianten bei Sauerstoff-Perowskiten und -Elpasolithen ab, während Negas et al. [134] im speziellen Li-haltige Verbindungen dieser Strukturtypen betrachten. Die bei Oxyden im Vergleich zu Fluoriden gegebene Möglichkeit, die Kationen in stärkerem Maße zu variieren, führt hier auf eine weit umfangreichere Zahl hexagonaler Strukturen. Auf Grund der angestellten Ueberlegungen wird so eine 12L-Struktur postuliert (und für die Verbindungen $Sr_4Re_2{}^{VII}M^{II}O_6$ wahrscheinlich gemacht), die erst für Cs_2NaCrF_6 (vgl. Kap IV) bewiesen werden konnte. Der enge Zusammenhang zwischen den Strukturen von Oxyden und Fluoriden wird hierbei besonders deutlich.

Schippers, Brandwijk u. Gorter [153] schließlich gelangen von ab-initio-Modellvorstellungen auf die möglichen Strukturen von AMX_3- und A_2MX_6-Verbindungen. Unter Verwendung einfacher, kristallchemischer Grundsätze -ähnlich den Paulingschen Regeln- werden dabei die Unterschiede der Perowskit- im Vergleich zur K_2PtCl_6-Struktur plausibel gemacht, die sich etwa im Verhalten gegenüber Temperatur- und Druckänderung (s.w.u.) zeigen.

2. Kristallchemische Modellbegriffe

Kugelmodell. Allen oben erwähnten Struktursystematiken ist eine weitgehend geometrische Betrachtungsweise gemeinsam. Darunter soll verstanden werden, daß das Auftreten bestimmter Strukturen im wesentlichen durch die Größenverhältnisse der beteiligten Atome erklärt wird, im Zusammenhang mit Begriffen wie Ionenradius, Radiensumme, Radienquotient, Toleranzfaktor usw. Offensichtlich ist diese Modellvorstellung ausreichend, um in guter Näherung Kristallstrukturen der hier betrachteten Art zu klassifizieren.

Andererseits ist es sicher notwendig, das zugrunde liegende Modell der 'harten Kugeln' eben nur als näherungsweise Beschreibung zu verstehen. Nicht einmal so einfache Verbindungen wie LiF oder MgO können in all ihren physikalischen Eigenschaften durch dieses Modell erklärt werden [178], wieviel

weniger die hier untersuchten, komplex aufgebauten Verbindungen. Deutlich tritt die Unzulänglichkeit der Vorstellung, harte Kugeln würden die Struktur aufbauen, immer dann zu Tage, wenn stark unterschiedliche Ionenabstände dort gemessen werden, wo auf Grund der Struktur eigentlich Teilchenberührung erfolgen sollte. Dies war teilweise bei den Verbindungen Cs_2NaFeF_6 (vgl. Kap. IV) und Cs_2LiGaF_6 (Kap. V) der Fall.

Ionenradien. Wird eine im wesentlichen elektrostatische Kugelmodellvorstellung beibehalten, so erfordert die 'Mikrobetrachtung' der Strukturen eine variable Ionengröße. In den neueren Diskussionen der Ionenradien [163,145,21] sind denn auch Koordinationszahl und Elektronenzustand weitgehend berücksichtigt worden. Die Abhängigkeit der Ionenradien von der Struktur, die in diesen und anderen Arbeiten hervorgehoben wird, stellt eine Umkehrung der hier gemachten Ueberlegungen dar.-Wie das Beispiel der kubischen Elpasolithe $A_2A'MF_6$ zeigt (vgl. Kap. III), ist die Größe des A-Ions auf den 12fach koordinierten Gitterplätzen entscheidend für die Struktur. Jedoch sind die Radien gerade größerer Ionen mit hoher Koordinationszahl nur sehr unsicher bestimmt [163],und dadurch die Schlüsse, wie wir sie in dem erwähnten Fall gezogen hatten, ebenso unsicher. Da andererseits die meisten Ionenradien aus Perowskiten oder ähnlichen Strukturen abgeleitet wurden, sollten diese Werte für die vorliegenden Untersuchungen, die dieselbe Strukturfamilie behandeln, doch einigermaßen brauchbar sein.

Abstände. Eng verwandt mit der Größe der Ionenradien sind die interatomaren Abstandsverhältnisse. Nach dem Modell der harten Kugeln ist eine Invarianz der Abstände Kation-Anion zu erwarten [145]. Wie erwähnt, weisen jedoch sowohl diese als auch die Anion-Anion-Abstände in Strukturen, wo Ionenkontakt zu fordern wäre, wechselnde Werte auf. Allgemein wird diese Erscheinung auf Polarisationseinflüsse zurückgeführt, die bei vorgegebenem Anion mit der Kationenladung zunehmen [26]. Nach dieser Vorstellung wären kürzeste M-F-Abstände für isolierte MF_6-Oktaeder zu erwarten, mit Zunahme der Abstände bei Kontrapolarisation durch geeignete Kationen.

Als in diesem Sinne beinahe ideale Inselstruktur kann man die Verbindung $[Cr(NH_3)_6]FeF_6$ anführen [182]. Ihre Struktur läßt sich vom $NaSbF_6$-Typ ableiten, wenn an die Stelle von Na das komplexe $[Cr(NH_3)_6]$-Ion tritt. Es wurden sechs gleiche Fe-F-Abstände von 1.93_1 Å gefunden, die den entsprechenden Mittelwerten anderer Eisenfluoride durchaus ähnlich sind (vgl. Tab. IV-4, S. 37). Die sich zum Vergleich anbietende Elpasolithstruktur der kubischen Verbindung K_2NaFeF_6, deren Fe-F-Abstand (1.91 Å) durch Kontrapolarisation aufgeweitet sein sollte, ist aus den in Kap. III, S. 26 genannten Gründen nicht brauchbar. Andererseits können hexagonale Strukturen, wie etwa Cs_2NaFeF_6 (Fe-F= 1.92_6 Å), nur bedingt zum Vergleich herangezogen werden. Auf Grund der Kation-Kation-Abstoßung und der dadurch bedingten Verzerrung der flächenverknüpften Oktaeder nämlich wird im allgemeinen eine Vergrößerung der mittleren Abstände beim Uebergang von der kubischen zur hexagonalen Struktur beobachtet (vgl. z.B. $KNiF_3$: Ni-F= 2.00_6 Å [7], $RbNiF_3$: Ni-F= 2.02_8 Å [194]). Die Einzelwerte können jedoch extrem verkürzt sein, wie es etwa bei endständigen, unverbrückten F-Atomen der Fall ist (z.B. $Cs_3Fe_2F_9$: Fe-F= 1.84 Å [180], $KFeF_4$: Fe-F= 1.85 Å [80]). Die <u>mittleren</u> Abstände dieser letzgenannten Verbindungen sind wieder den Fe-F-Abständen von $[Cr(NH_3)_6]FeF_6$ vergleichbar. Da aus F-Ionen (r= 1.33 Å) gebildete Oktaeder Lücken mit dem Radius r≈ 0.55 Å freilassen, besteht bei der kubischen, aus regulären Oktaedern aufgebauten Verbindung $[Cr(NH_3)_6]FeF_6$ sicherlich Kationen-Anionen-Kontakt. Eine Aufweitung der Abstände könnte allenfalls durch die schwachen Wasserstoffbrücken bewirkt werden. Die Abstandsverkürzungen bei den anderen erwähnten Verbindungen sind also nicht so recht erklärlich. Es scheint so zu sein, daß Bindungskontraktionen auf der einen Seite -durch welche Effekte auch immer- durch entsprechende Dehnungen auf der anderen Seite kompensiert werden, wodurch auch bei verschiedenen Strukturen immer vergleichbar große mittlere Abstände auftreten.

Bemerkenswert ist das oftmals außerordentlich nahe Zusammenrükken der F-Ionen in den hexagonalen Strukturvarianten. Verständlich wird dies aus dem Bestreben heraus, durch die Kontraktion der gemeinsamen Oktaederflächen die Ladung der einander gegenüberstehenden Kationen abzuschirmen. Während so bei Cs_2NaFeF_6 mit 2.65_5 Å ziemlich genau die Summe der F-Radien (2.66 Å)

erreicht wird (vgl. Kap. IV), unterschreitet diese der Wert 2.60_2 Å bei Cs_2LiGaF_6 erheblich (Kap. V). Die extrem kurzen F-F-Abstände in den genannten Oktaederflächen im Falle der Verbindung $Cs_3Fe_2F_9$ (2.50 Å [180]) überraschen umso mehr, als in dieser Struktur (vgl. Abb. IX-2), im Gegensatz zu Cs_2LiGaF_6, die Kationen auseinanderrücken können, ohne gleich die gesamte Zelle entlang der c-Achse wesentlich aufweiten zu müssen. Da die Kontraktion der F-Ionen wegen der gleichsinnigen Ladung energetisch sicher nicht günstig ist, käme hier als plausibler Ausweg entweder ein geringerer Radius des Fluoridions in Frage oder die Forderung, andere Formen als die Kugel für Anionen zuzulassen. Beides ließe sich durch kovalente Bindungsanteile erklären.

Toleranzfaktor. Während oftmals die Einzelwerte der Abstände differieren, stimmen in vielen Fällen ihre gemittelten Werte recht gut mit der Radiensumme der in Frage kommenden Ionen überein [163,194]. Diese mehr pauschale Betrachtung des Ionenmodells wird auch in der Benutzung des Toleranzfaktors deutlich. Seine Brauchbarkeit erwies sich bei der Abgrenzung der kubischen Elpasolithe sowie, etwas überraschend, auch bei der Klassifizierung der hexagonalen Strukturvarianten: Je größer t, desto mehr nimmt die Flächenverknüpfung der Oktaeder bzw. die Ausbildung von kettenartigen Strukturelementen zu. Ueberraschend deshalb, da der Toleranzfaktor eigentlich nur für die kubische Anordnung definiert ist.

Die Kryolithstrukturen entziehen sich jedoch der Beschreibung durch den Toleranzfaktor: Cs_3CrF_6 sollte mit t= 0.89 in den für die Elpasolithe festgestellten kubischen Bereich fallen. Auf Grund der in Kap. II beschriebenen besonderen Ionenanordnung sind die auftretenden Verzerrungen jedoch in diesem Fall nicht durch summarische, sondern durch individuelle Größenverhältnisse zu erklären.

Molvolumina. Während der Ionenradius eine abgeleitete Größe ist und stets der Normierung bedarf (in unserem Fall durch r(F)= 1.33 Å), ist das Molvolumen einer Verbindung -bei Kenntnis der Gitterkonstanten und der Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle- der Messung direkt zugänglich. Es ist nun

im allgemeinen so, daß bei gleichen Strukturen das Molvolumen eine weitgehend lineare Abhängigkeit von der Größe der Ionen zeigt, wenn man diese der Reihe nach isomorph ersetzt. Umgekehrt lassen sich in solchen Fällen aus den gemessenen Molvolumina Rückschlüsse auf die Ionengröße ziehen. So zeigt der Verlauf der Molvolumina bei den kubischen Elpsolithen (siehe Kap. III), bei den Verbindungen mit Cs_2NaCrF_6-Struktur (Kap. IV) und auch bei den Verbindungen mit Cs_2LiGaF_6-Struktur (Kap. V), daß jeweils die Ga-Verbindungen etwas kleinere Werte aufweisen als die isostrukturellen Cr-Verbindungen. Dies sollte -im Gegensatz zu den Angaben bei Shannon u. Prewitt [163]- eine entsprechende Umstellung der Radien zur Folge haben ($r(Ga) < r(Cr)$). Im Widerspruch zu der Reihenfolge der Molvolumina steht jedoch diejenige der mittleren Abstände bei Cr- bzw. Ga-Verbindungen. So tritt im $BaLiCrF_6$ mit Cr-F= 1.90$_3$ Å [11] ein signifikant kleinerer Abstand auf als wir bei Cs_2LiGaF_6 (Ga-F= 1.93 Å) gemessen haben. Andere Galliumfluoride weisen jedoch kleinere Abstände auf (Tab. V-4), so daß die obige Annahme zutreffen dürfte.

Auch im Falle der kubischen Elpasolithe $A_2A'MF_6$ (siehe Kap. III) mit Toleranzfaktoren $t < 1$ war, mit zunehmender Größe des A-Ions, ein Wachsen der jeweiligen Molvolumina zu beobachten. Da in der idealen Elpasolithstruktur hierbei eigentlich kein Ionenkontakt A-F bestehen sollte, das Alkaliion also Platz genug hat, ist eine Aufweitung der Zelle nicht ohne weiteres verständlich. Es sei denn, man folgt dem in Kap. III gemachten Vorschlag und postuliert gekippte Oktaeder, durch die der betreffende Ionenkontakt wiederhergestellt würde. Eine empirische Lösung bestände darin, die vielfach festgestellte Linearität zwischen Molvolumen und Ionengröße als mechanistisch vorläufig nicht erklärbares Prinzip anzuerkennen.

Die Bildung ternärer*) Verbindungen aus den binären Komponenten, die die häufigste Präparationsmethode darstellt, muß irgendwie energetisch begünstigt sein, anders träte sie nicht ein. Bei der erfolgreichen Darstellung ternärer Fluoride auf diesem Weg ließ sich stets eine Volumenkontraktion feststellen, wenn

---

*) 'Ternär' auch im Sinne von quaternär oder allgemein komplexer als binär zusammengesetzt ('multinär')

man die Summe der Molvolumina der binären Fluoride mit dem Molvolumen der hergestellten Verbindung verglich. Ein vermindertes Zellvolumen bedeutet eine dichtere Packung der Ionen, die vom elektrostatischen Kugelmodell her Energiegewinn bringt. Eine zu dichte Packung der Bausteine in einer bestimmten Struktur ruft andererseits Abstossungskräfte hervor, die destabilisierend wirken und zum Auftreten anderer Phasen führen können. Dies auch zur Deutung der weiter unten besprochenen Hochdruckumwandlungen. Am Beispiel der Verbindungen Cs_2LiMF_6 zeigte sich, daß die Cr- und Ga-Vertreter unter minimaler Volumenkontraktion noch erhalten werden konnten, während die entsprechenden Fe- und V-Verbindungen nicht gebildet wurden. In diesem Fall hätte sich das Volumen im Vergleich zu den Ausgangskomponenten vergrößern müssen. Stattdessen wich das System auf die Bildung anderer ternärer Verbindungen aus (Kryolithbildung), die wohl eine günstigere Energiebilanz lieferte. Unter Zufuhr von Energie in Form hohen Drucks ließ sich wiederum die Verbindung Cs_2LiFeF_6 (in einer dichteren Modifikation) erhalten (vgl. Kap. VII 5).

Andere als geometrische Modellbegriffe. Wie im letzten Abschnitt schon antönte, wäre die Bildung bestimmter Strukturen exakter mit thermodynamischen Größen wie Bildungswärme und Bildungsentropie zu beschreiben. Leider ist jedoch die Gitterenergie der genauen Berechnung bzw. Messung noch nicht zugänglich. Der elektrostatische oder Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE nach Hoppe [90]) bedarf zu seiner Bestimmung der genauen Ionenabstände [91], die für nur wenige Strukturen vorliegen. Insbesondere durch die Arbeiten von R. Hoppe konnten jedoch auf diesem Wege Hinweise auf die Stabilität von Strukturen erhalten werden, vielfach allerdings nur auf Grund von Abschätzungen.- Eine weithin unbeachtete Größe ist bislang die Entropieänderung bei der Verbindungsbildung geblieben, auf die etwa Winkler [185] im Zusammenhang mit den hexagonalen Elpasolithen hinwies. Sicher sind die Entropieeffekte bei Festkörperreaktionen gering, doch könnten sie bei der Auswahl energetisch eng benachbarter Strukturen ausschlaggebend sein. Ein Hinweis darauf ist vielleicht die Tatsache, daß trotz der vielen Möglichkeiten nur eine beschränkte Zahl von hexagonalen Strukturtypen gebildet wird, wie es bei den Fluoriden der Fall ist.

Summarisch auf unterschiedliche Bildungsenergien soll auch das Verhalten des Systems $TlF/LiF/MF_3$ zurückgeführt werden. Statt der Bildung der Verbindung Tl_2LiMF_6, die auf Grund der Ionengrößen möglich erschien, trat hier vielmehr die der Kryolithe Tl_3MF_6 und Li_3MF_6 ein (vgl. Kap. IV 5 b). In ähnlicher Weise wurde bei der Fluorierung von $CsNiCl_3$ zunächst eine verwandte Struktur aus der Elpasolithfamilie gebildet, nämlich Cs_2NiF_6 vom K_2PtCl_6-Typ, nebst einer pyrochlorartigen Verbindung (vgl. Kap. VI). Gleiches war bei der Behandlung eines Gemisches von $2CsCl/LiCl/CrCl_3$ mit F_2 zu beobachten, wo sich die K_2PtCl_6-Struktur von Cs_2CrF_6, das sich neben LiF bildete, stabiler als der angestrebte hexagonale Elpasolith Cs_2LiCrF_6 erwies (Kap. V 4 a). Dagegen erfolgte unter gleichen Bedingungen die Bildung des kubischen Elpasoliths K_2NaCrF_6.

Die vorerwähnte Konkurrenz der pyrochlorartigen $RbNiCrF_6$-Struktur zeigte sich auch bei der versuchten Präparation von Cs_2LiAlF_6 aus Lösung (siehe Kap. V 4 b), wo statt des erwarteten hexagonalen Elpasoliths die Bildung von $Cs(Li_{0.5}Al_{1.5})F_6$ offenbar energetisch bevorzugt war. Hier wurde durch den gelösten Zustand die Reaktionsträgheit von LiF umgangen, die im weiter oben erwähnten Fall noch zur Begründung der Nichtbildung von Cs_2LiCrF_6 herangezogen wurde. - Daß dennoch in den meisten Fällen die gewünschten ternären Verbindungen erhalten werden konnten, muß auf die geeignete Wahl der Parameter zurückgeführt werden.

3. Variation der Parameter

Größe, Art und Form der Ionen. Im Fall der Elpasolithe $A_2A'MF_6$ ließen sich durch Variation der Ionengröße, insbesondere durch Einführung verschieden großer Alkaliionen, neben dem kubischen Typ zwei hexagonale Strukturen erhalten. Innerhalb der Toleranzfaktorgrenzen $1.017 < t < 1.052$ bildete sich die 12L-Struktur vom Cs_2NaCrF_6-Typ, bei Werten von $t > 1.10$ die 2L-Cs_2LiGaF_6-Struktur. Das Auftreten dieser hexagonalen Fluorelpasolithe schließt sich dabei eng sowohl an das der Fluorperowskite [16] als auch an das der Sauerstoffperowskite an [106,133]. Dagegen wurden bisher nur wenige Sauerstoffelpasolithe mit ähnlichen Strukturen gefunden, wie z.B. die im 6L-$BaTiO_3$-Typ kristallisierende Verbindung

$Ba_2Fe^{III}Sb^{V}O_6$ [26] und das schon früher erwähnte Ba_2NiTeO_6 [111] mit 12L-Struktur.

Die Bildung ternärer Verbindungen mit einer großen Zahl flächenverknüpfter Oktaeder ist an sich erstaunlich. Wie gezeigt werden konnte (in Kap. IV und V), stossen sich die benachbarten M- und A'-Kationen stark ab und stabilisieren die Struktur nicht etwa durch Metall-Metall-Bindungen. Das Auftreten der unter diesem Gesichtspunkt ungünstigen hexagonalen Strukturen ist am ehesten unter geometrischen Gesichtspunkten zu erklären: Um eine Trennung der M-F- und A'-F-Bindungen zu vermeiden, erfolgt ein Aufbrechen der dreidimensionalen Vernetzung in Richtung auf weiträumigere, Kettenfragmente enthaltende Strukturen hin (vgl. hierzu die Einführung des Toleranzfaktors in der Einleitung I).

Während in dieser Arbeit nur die Kationen in ihrer Größe variiert wurden und das Fluoridanion beibehalten wurde, sei in diesem Zusammenhang noch auf einige Verbindungen hingewiesen, die mit größeren Anionen ähnliche Strukturen ausbilden. Neben kubischen Chlor-Elpasolithen [18] ($Cs_2NaBiCl_6$ [127]) konnten in jüngster Zeit auch hexagonale Vertreter dieser Verbindungsklasse aufgefunden werden [195]. Die Verbindung $Cs_2Au^{I}Au^{III}Cl_6$ [63] nimmt eine Sonderstellung ein. Mit den schwereren Halogenen werden sowohl kubische als auch niedriger symmetrische Perowskite AMX_3 beschrieben [132], von denen die in der hexagonalen 2L-Struktur kristallisierende Verbindung $CsNiCl_3$ [175] das bekannteste Beispiel ist. In derselben Struktur tritt $CaTiS_3$ auf [76].

Im Gegensatz zu den perowskitartigen Verbindungen haben die kleinen M(III)-Ionen bei den hier betrachteten Elpasolithen $A_2A'MF_6$ viel weniger Einfluss auf die Bildung der Strukturen, da das A'-Ion -neben A- weitgehend den Toleranzfaktor bestimmt. Nur bei den Hochdruckphasen konnte einmal der Einfluss der Art des M-Ions geltend gemacht werden: Unter gleichen Bedingungen kristallisierte die Hochdruckphase von Rb_2LiFeF_6 im hexagonalen 6L-Typ, während Rb_2LiVF_6 kubisch auftrat (siehe Kap. VII 3). In diesem Zusammenhang sei auf die Verbindungen $CsMgF_3$ und $CsZnF_3$

hingewiesen, die bisher nur unter höheren Drucken dargestellt werden konnten [122]. Es mag sein, daß hier die abgeschlossene Elektronenschale der M-Ionen bestimmend ist und die Perowskitstruktur in dieser Hinsicht empfindlicher reagiert als die Elpasolithstruktur.

Auch die erfolglosen Versuche, unter Normalbedingungen Verbindungen der Zusammensetzung Tl_2LiMF_6 herzustellen, mögen mit der Ionenart im hier definierten Sinne zusammenhängen. Obwohl in der Größe dem Rb^+-Ion vergleichbar, macht sich im Falle des Tl^+ wohl die Elektronenkonfiguration in Form des 'lone pair' bemerkbar. Das gleiche abweichende Verhalten gilt für die Hochdruckphasen der Tl-Verbindungen (vgl. Kap. VII 4).

Eine Variation der Ionen<u>form</u> wurde nur am Beispiel der Hexacyanoferrate des Typs $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ durchgeführt (Kap. VIII). Bei der nicht mehr kugelförmigen Gestalt des Anions ist ein Toleranzfaktor nicht mehr definierbar Durch die hantelförmig strukturierte CN-Gruppe wird das dreidimensionale Gerüst dermaßen geweitet, daß nur noch bei der bezüglich der Größenverhältnisse extremen Ionenkombination Cs/Li eine kubische Struktur auftritt. Andere Ionenzusammenstellungen führen zu kryolithähnlichen, orthorhombisch verzerrten Typen. Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem der Fluorelpasolithe insofern, als dort bei der entsprechenden Ionenkombination vielmehr hexagonale Strukturen auftreten.

Eine weitergehende Anionenstrukturierung ist in den komplexen Bi-Rhodaniden zu sehen [56]. Sie sollen auch kubisch kristallisieren, was in gewissem Widerspruch zu den von uns angestellten Ueberlegungen steht.(vgl. Kap. VIII). Das im Vergleich zu CN^- noch längere SCN^- sollte eine weitere Dehnung des Oktaedergerüstes verursachen. Eventuell spielt hier jedoch die Größe des Bi-Ions (1.02 Å) eine Rolle. Das durchweg kubische Auftreten der Nitrit-Elpasolithe [159], worunter sich auch wieder eine Bi-Verbindung findet ($Cs_2LiBi(NO_2)_6$ [65]), ist eher zu verstehen: Das gewinkelte NO_2^--Ion ist von der Raumerfüllung her und wohl auch auf Grund möglicher Rotationen viel kugelähnlicher als die vorgenannten länglichen Gruppen. Als Kugeln wirken Ionen wie

NH_4^+, das sich in vielen Elpasolithverbindungen der Fluoride ähnlich wie K^+ oder Rb^+ verhält, oder große Komplexionen, wie sie uns etwa im oben erwähnten $[Cr(NH_3)_6]FeF_6$ begegneten.

Temperatur und Druck. Mittels der Veränderung der Parameter Temperatur und Druck konnten viele der hier betrachteten Verbindungen zu P h a s e n u m w a n d l u n g e n veranlaßt werden. Dabei traten sie dann in Strukturen auf, die z.T. durch die zuvor beschriebene Variation der Ionengrößen realisiert worden waren. Ausschließlich der Einfluss der Temperatur wurde bei K_3CrF_6 beobachtet (vgl. Kap. II), das eine kubische Hochtemperaturphase mit Elpasolithstruktur ausbildet. Der Uebergang zu höherer Symmetrie bei Temperaturerhöhung kann im Fall der Kryolithe durch ein Modell plausibel gemacht werden, das die Aufhebung der durch die ungünstige Ionengröße bedingten Verzerrung auf eine Lockerung und 'Entspannung' des Gitters bei wachsender Temperatur zurückführt. Dementsprechend ist die Umwandlung spontan reversibel und die kubische Phase nicht metastabil erhältlich.

Bei der Untersuchung der Elpasolithe ergab sich einewechselseitige Abhängigkeit von Temperatur- und Druckvariation dergestalt, daß Tieftemperatur- und Hochdruckphase einander entsprachen und vice versa. Die entsprechenden Modifikationen konnten dabei als metastabile Phasen erhalten werden. Als Beispiele für die genannte Interdependenz der beiden Parameter seien die Verbindungen K_2LiAlF_6 (siehe Kap. VII 1), Cs_2NaFeF_6 (Kap. IV,VII,VII) und $CsNiF_3$ (Kap. VI) angeführt. Während bei K_2LiAlF_6 der Hoch-Tief-Temperatur-Uebergang von beiden Seiten her erreicht werden konnte (Winkler [185]), gelang in den beiden anderen Fällen die Realisierung der Tieftemperaturmodifikation nur durch Darstellung bei entsprechend tiefen Temperaturen. Bei Temperaturerhöhung wandelten sich diese Phasen dann irreversibel in die Hochform um. Eine Rückumwandlung in die Tieftemperaturmodifikation ist wahrscheinlich kinetisch gehemmt, so daß auch noch nicht schlüssig entschieden werden kann, welches die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile Phase ist.

Druckinduzierte Phasenumwandlungen bei Elpasolithen wurden bisher nicht beschrieben, während sie sowohl von Sauerstoff- als

auch von Fluorperowskiten her schon länger bekannt sind [172,105,121,122]. Für beide Strukturtypen ist derselbe Effekt zu beobachten: Ausgehend von den hexagonalen Strukturvarianten ergibt eine Erhöhung des Drucks eine Zunahme der kubischen Stapelfolge der dichtesten Schichten, oder, anders ausgedrückt, eine zunehmend dreidimensionale Vernetzung, die bis zum kubischen Typ führen kann. Eine Erhöhung der Temperatur hat gegensinnige Wirkung. Zur Veranschaulichung der Zusammenhänge sind in Abb. IX-1 die Strukturen der in dieser Arbeit behandelten Verbindungen nebst einigen anderen aus der Elpasolithfamilie gezeigt.

Der Mechanismus der Phasenübergänge ist noch nicht klar, besonders was die Druckumwandlungen betrifft. Pauschal läßt sich für diese so argumentieren: Wie zuvor erwähnt, weitet sich die Struktur mit zunehmender hexagonaler Stapelfolge der Schichten. Die Anwendung von Druck macht diese Weitung rückgängig unter Ausbildung enger vernetzter Strukturen, deren Molvolumen dementsprechend geringer als vor der Umwandlung ist. Während schon durch die Aenderung der Stapelfolge dichtere Formen entstehen, ist noch ein detaillierterer Druckeinfluß denkbar: Die am leichtesten komprimierbaren Teilchen der betrachteten Verbindungen sind -neben den Anionen- die großen Alkaliionen A. Unter Druck nimmt ihr Ionenradius kleinere Werte an, so daß unter dem Gesichtspunkt des Toleranzfaktors stärker eckenverknüpfte Strukturen stabil werden. Instruktive Beispiele hierfür sind die Verbindungspaare Cs_2LiCrF_6 HD / Rb_2LiCrF_6 (Normaldruck) mit der 12L-Struktur und Cs_2NaFeF_6 HD / Rb_2NaFeF_6 (Normal) mit kubischer Elpasolithstruktur. Longo u. Kafalas [122] weisen noch auf die mögliche Kompressibilität der F-Oktaeder und damit der Oktaederlücken hin, wodurch der Einfluß der kleinen Kationen auf die Bildung bestimmter Strukturen an Gewicht gewönne.

Für Energiebetrachtungen gilt die Gleichung [73]

$$E = E_M + E_K + E_L$$

wobei E_M die Madelungenergie, E_K die Kernabstoßung und E_L die Energie bedeutet, die zur Aenderung der Schichtabfolge

kub 3L/6L	hex 6L	hex-roe 12L	hex-roe 9L/18L	hex 8L	hex 2L
Zunahme der Anzahl Schichten mit kubischer Abfolge					
$CaTiO_3$	$BaTiO_3$	Ba_2NiTeO_6	$BaRuO_3$	$BaMnO_3$	$BaNiO_3$
$KNiF_3$ $RbNiF_3$ HD	$RbNiF_3$ $CsNiF_3$ HDHD		$CsCoF_3$ $CsNiF_3$ HD/TT		$CsNiF_3$
Rb_2SiF_6 K_2MnF_6 HTHT	Rb_2SiF_6 HD K_2MnF_6 HT } 4L				Cs_2TiF_6 K_2MnF_6 TT
K_3CrF_6 HT $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$					
K_2NaAlF_6 K_2LiAlF_6 HD/TT Rb_2LiVF_6 HD Cs_2NaFeF_6 HD/TT Tl_2LiFeF_6 HDHD	K_2LiAlF_6 HT Rb_2LiFeF_6 HD	Rb_2LiMF_6 Cs_2NaFeF_6 HT $Tl_2Li\ MF_6$ HD Cs_2LiFeF_6 HD	Cs_2LiGaF_6 HD	Cs_2LiGaF_6 HD E (?)	Cs_2LiGaF_6

Abb. IX-1 ○ A ○ A' ● M

Struktureller Zusammenhang zwischen einigen Verbindungen der Elpasolithfamilie

Dargestellt sind Schnitte in der (110)-Ebene, die c-Achse weist senkrecht

Es bedeutet: HD= Hochdruck-, HT= Hochtemperatur-, TT= Tieftemperaturphase
Verdopplung weist auf entsprechend höhere Drucke bzw. Temp. hin.

aufgewendet werden muß. Bei den Phasenumwandlungen wird die Gesamtenergie E optimiert. Insbesondere der Term E_L macht verständlich, weshalb manche Phase, zu deren Bildung eine vergleichsweise große Aenderung der Schichtabfolge erforderlich wäre, nur ein schmales Existenzgebiet besitzt oder gar nicht auftritt (z.B. die 4L-Phase).

Ein umgekehrtes Verhalten im Vergleich zu den Perowskiten und Elpasolithen zeigen die zur selben Strukturfamilie gehörenden Verbindungen vom K_2PtCl_6-Typ hinsichtlich Temperatur- und Druckänderung. Am Beispiel des K_2MnF_6 konnte schon früh gezeigt werden [51], daß sich bei Temperaturerhöhung die bei Raumtemperatur stabile 2L-Form über eine 4L-Phase schließlich in die kubische K_2PtCl_6-Struktur umwandeln läßt. Die beschriebene Umwandlung von Cs_2TiF_6 in eine kubische Modifikation konnten wir allerdings nicht bestätigen (vgl. Kap. V 4 a). Vor kurzem wurde der Druckeinfluss auf derartige Verbindungen untersucht, die unter Normalbedingungen kubisch kristallisieren [30]. Unter hohem Druck gelang dabei eine teilweise Umwandlung in die hexagonale 4L-Struktur. Das erwähnte unterschiedliche Verhalten wird u.a. darauf zurückgeführt, daß die Anionen eine möglichst gleichmäßige ('isonomous') Kationenumgebung anstreben [153]. Diese ist im Fall der Perowskite (und Elpasolithe) eher bei kubischer Packung erfüllt, während wegen der leeren Oktaederlücken für die A_2MF_6-Verbindungen das Umgekehrte zutrifft.

Zum Schluss sei noch kurz auf den in der Einleitung angesprochenen Zusammenhang zwischen Struktur und <u>Eigenschaften</u> hingewiesen. Die in Abb. IX-2 gezeigten vier Verbindungen kristallisieren alle in der 2L-Kettenstruktur. Während beim Perowskit $CsNiF_3$ alle Oktaederlücken durch dasselbe Ion besetzt sind, erfolgt diese Besetzung beim Elpasolith alternierend mit verschiedenen Ionen. Durch die gezielte Einführung von Leerstellen erhält man bei der Verbindung $Cs_3Fe_2F_9$ [180] paarweise besetzte Oktaeder und bei Cs_2TiF_6 [51] schließlich isolierte Oktaeder. Die wechselnde Stöchiometrie führt damit hinsichtlich der Oktaederbesetzung von unendlichen Ketten über Kettenfragmente zu isolierten MF_6-Gruppen.

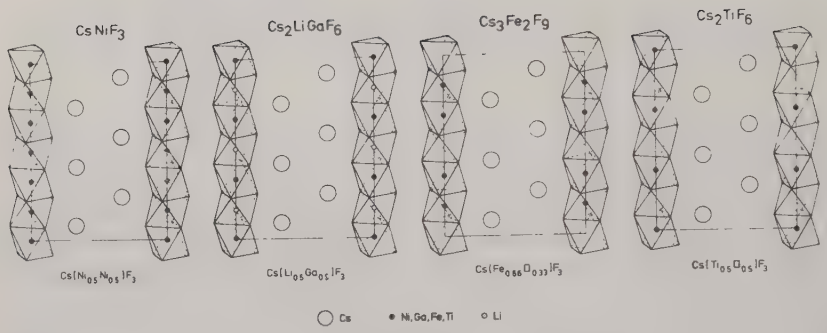


Abb. IX-2
Vergleich kettenförmiger 2L-Strukturen mit unterschiedlicher Oktaederbesetzung.

Diese Ordnung macht sich etwa im magnetischen Verhalten bemerkbar. Bei $CsNiF_3$ konnte eindimensionaler Ferromagnetismus beobachtet werden [80], der sich wohl auf eine direkte Ni-Ni-Wechselwirkung in Richtung der c-Achse zurückführen lassen dürfte (eine Beziehung zwischen den isolierten Oktaedersträngen ist weniger wahrscheinlich). $Cs_3Fe_2F_9$ zeigte zwar bis 80°K nur normalen Paramagnetismus [179], doch könnte auch hier bei tieferen Temperaturen -trotz des relativ großen Fe-Fe-Abstandes- eine Wechselwirkung eintreten. Für die Inselstruktur der Cs_2MF_6-Verbindungen ist dagegen kein kooperativer Effekt zu erwarten. In dem hier verwendeten Sinn bildet zwar auch der Cs_2LiGaF_6-Strukturtyp hinsichtlich der magnetisch wirksamen Ionen eine Inselstruktur aus, da diese durch Alkaliionen voneinander getrennt sind. Jedoch erscheint es denkbar, sowohl anders alternierende Ketten als auch größere Kettenfragmente bei entsprechenden Oxyfluoriden darzustellen. Oxyfluoride verhalten sich strukturchemisch ähnlich wie die Fluoride [141], erlauben aber eine größere Variation der Ionen.

T e i l B

Neubestimmung der Struktur von K_2CuF_4

Uebersicht

Die Struktur von K_2CuF_4 wurde röntgenographisch neu bestimmt. Es ergab sich eine Vergrößerung der früher beschriebenen tetragonalen Zelle auf die Gitterabmessungen a= 5.85_8, c= 25.42 Å . In der Raumgruppe $I\bar{4}c2$ ließ sich die Struktur bis R= 0.06 verfeinern. Im Gegensatz zu früheren Befunden erweist sich die Jahn-Teller-Verzerrung der CuF_6-Oktaeder jetzt auch hier als gestreckt. Im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit sind die Oktaeder tetragonal mit Cu-F-Abständen von 1.92 (4x) und 2.22 Å .

1. Einleitung

Verbindungen mit oktaedrisch koordiniertem Cu(II) unterliegen Verzerrungen entsprechend dem Jahn-Teller-Theorem [100]. Diese Verzerrungen können sich entweder in einer Streckung oder einer Stauchung des Liganden-Oktaeders um das Cu(II)-Ion äußern, entsprechend vier näheren bzw. ferneren Aequatorialpositionen im Vergleich zu zwei axialen Abständen. Theoretische Untersuchungen [136,119] lassen beide Möglichkeiten offen.

Aber alle bisher untersuchten derartigen Verbindungen mit sechs gleichen Liganden zeigen Verzerrungen mit gestreckten Oktaedern. Eine Ausnahme bildet lediglich die Verbindung K_2CuF_4, die mit ihrer von Knox [109] beschriebenen Struktur vom K_2NiF_4-Typ [186,17] ein vielzitiertes Beispiel für die Ausbildung gestauchter Oktaeder ist. Eine derartige gestauchte Ligandenanordnung ist ursprünglich auch für die perowskitähnliche Verbindung $KCuF_3$ angenommen worden [62]. Hier konnten aber Okazaki und Suemune [137] schon vor einiger Zeit zeigen, daß sich unter Berücksichtigung von Ueberstrukturreflexen größere Elementarzellen ergeben, in denen

in Wirklichkeit gestreckte CuF_6-Oktaeder , wie auch im CuF_2 selbst [23], vorliegen. Eine entsprechende Berichtigung erfuhr kürzlich auch die Struktur der Verbindung Ba_2CuF_6 [156], die der Schichtstruktur von K_2CuF_4 sehr nahe steht. Da auch von Na_2CuF_4 [5] und von anderen Cu(II)-Verbindungen [147] mit sechs gleichen Liganden in oktaedrischer Koordination allein diese Form der Verzerrung mit gestreckten Oktaedern gesichert ist, erschien eine Nachprüfung wünschenswert, ob K_2CuF_4 tatsächlich eine Ausnahme von dieser beobachteten Regel bildet.

Zweifel an dieser Sonderstellung des K_2CuF_4 gründeten sich einerseits auf schon früher durchgeführte röntgenographische Untersuchungen von Babel [7], nach denen die von Knox [109] angegebene Zelle in ähnlicher Weise durch eine größere Ueberstrukturzelle zu ersetzen ist, wie dies beim $KCuF_3$ [137] der Fall war. Andererseits legten auch ESR- und ligandenfeldspektroskopische Untersuchungen [135,66] zwingend nahe, für K_2CuF_4 eine Struktur zu formulieren, die nur gestreckte Oktaeder enthält. Der hierfür noch ausstehende Beweis durch eine röntgenographische Neubestimmung der Struktur wird im folgenden erbracht.

2. Experimentelle Angaben

Darstellung. Die Darstellung pulverförmiger Präparate der ternären Verbindung K_2CuF_4 aus den binären Fluoriden erfolgte wie schon früher beschrieben [151,155]. Kleine Einkristalle wurden erhalten, wenn das pulverförmige Präparat bis zur Schmelze erhitzt oder bei der Darstellung gleich eine entsprechend hohe Temperatur von etwa 750° mit anschließender langsamer Abkühlung gewählt wurde. Die farblosen Einkristalle zeigten plättchenförmigen Habitus mit Spaltbarkeit parallel (001). Der zur Strukturermittelung verwendete Kristall hatte bei einer Plättchendicke von 0.19 mm trapezförmigen Querschnitt mit Seitenlängen von 0.45 und 0.20 mm und einer Höhe von 0.50 mm.

Röntgenaufnahmen. Zur röntgenographischen Untersuchung der verschiedenen Einkristalle wurden Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen mit Cu- bzw. Mo-K$\bar{\alpha}$-Strahlung gemacht. Die Messung der Reflexintensitäten des schließlich zur Strukturbestimmung ausgewählten Kristalls erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Modell CAD4 mit Kappa-Geometrie der Fa. Enraf-Nonius). Verwendet wurde durch Graphit monochromatisierte Mo-Strahlung, wobei unter Vermeidung systematisch ausgelöschter Reflexe nach der ω-2ϑ-Scan-Methode aufgenommen wurde. Zunächst wurden Reflexe mit $\ell = 2n$ im Indexbereich h= 0 bis 6, k= 0 bis 6 und $\ell = -28$ bis $+28$ innerhalb $2 < \vartheta < 41^0$ registriert. Die Zählzeiten richteten sich im Rahmen einer vorgewählten Höchstdauer von 3 min nach der Intensität der Reflexe; der Untergrund wurde zu beiden Seiten jedes Reflexes mit auf ein Viertel gekürzten Zählzeiten augenommen. Die Erfassung der Reflexe mit $\ell \neq 2n$ bis zu einem Höchstwert von $\ell = 13$ geschah wegen der viel schwächeren Intensitäten in einem getrennten Meßzyklus mit einer auf 6 min verdoppelten maximalen Zählzeit.

Korrektur der Intensitätsdaten. Von den so gemessenen 973 Reflexintensitäten gehörten 800 zur Gruppe mit $\ell = 2n$ (78 waren doppelt gemessen worden) und 173 zu der mit $\ell \neq 2n$ (5 waren systematisch ausgelöscht); insgesamt 151 Reflexe hatten die Intensität Null. Zunächst wurden die Nettointensitäten ermittelt und diese dann in üblicher Weise durch eine Lorentz- und Polarisationskorrektur in relative Strukturfaktoren F_{rel} umgewandelt [128]. Anschließend erfolgte eine Absorptionskorrektur (linearer Absorptionskoeffizient $\bar{\mu} = 70 cm^{-1}$), wobei die Integration nach der Gauss'schen Nährungsmethode durchgeführt und 6, 5 bzw. 7 Integrationspunkte in den Richtungen $\approx$[010], $\approx$[100] bzw. [001] benutzt wurden [61]. Testmessungen zeigten allerdings nur eine geringe Güte der Korrektur, die sich durch vielerlei Versuche auch nicht verbessern ließ. Von den innerhalb einer Viertelkugel gemessenen symmetrieäquivalenten Reflexen wurden schließlich die Mittelwerte der korrigierten F_{rel} gebildet, wobei sich maximale relative Abweichungen von etwa 10% gegenüber den Einzelwerten ergaben.

Bei schwachen Reflexen wurden nur die Werte mit $F_{rel} > 0$ zur Mittelwertbildung herangezogen, wenn nicht alle symmetrieäquivalenten Messwerte $F_{rel} = 0$ betrugen. [78].

Der so ermittelte Datensatz umfasste 299 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 35 den Wert $F_{rel} = 0$ besaßen.

Die zur Korrektur der Intensitätsdaten notwendigen Rechnungen wurden auf einer TR4 der zentralen Rechenanlage der Universität Marburg durchgeführt. Die sich anschließenden Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten auf einer IBM 370/145 des Fachbereiches Geowissenschaften der Universität Marburg unter Verwendung des Programmsystems X-RAY 67 [169].

3. Neues Modell und Strukturverfeinerung

Elementarzelle und Raumgruppe. Auf den Filmaufnahmen der untersuchten K_2CuF_4-Einkristalle ließen sich außer den starken Reflexen, die der von Knox [109] beschriebenen tetragonal innenzentrierten Zelle mit a'=4.155 und c'= 12.74 Å entsprechen, noch zusätzliche, schwache Reflexe beobachten. Diese traten allerdings nur bei Aufnahmen höherer Schichlinien in Erscheinung, besonders bei Präzession um [110]' obiger Zelle; auf Aequatoraufnahmen, auf denen allein die Strukturbestimmung von Knox beruht, waren sie nicht zu erkennen. Die Grundstrukturzelle des K_2NiF_4-Modells mußte deshalb durch eine größere Ueberstrukturzelle ersetzt werden. Unter Beibehaltung der tetragonalen Symmetrie ergaben sich die auf dem Einkristalldiffraktometer verfeinerten Gitterkonstanten

$$a = 5.858 \pm 0.005 \,, \quad c = 25.42 \pm 0.02 \text{ Å}$$

Die Achsen der Ueberstrukturzelle hängen mit denen der ursprünglichen Zelle durch die Beziehung $a = a'\sqrt{2}$ [110]' und c= 2c' zusammen. Die umgekehrt aus unseren großen Gitterkonstanten für die kleine Zelle berechneten Parameter a'= 4.142 und c'= 12.71Å stimmen befriedigend mit den Werten von Knox, besser aber mit den schon früher von Babel [12] aus Pulverdaten ermittelten Gitterkonstanten überein (a'= 4.145, c'= 12.72 Å).

Der Wert für die a-Achse der Ueberstrukturzelle ist auch praktisch identisch mit der entsprechenden Gitterkonstanten a= 5.855 Å für $KCuF_3$ [137], bei dem eine zu K_2CuF_4 analoge Beziehung zu den Abmessungen einer kleineren Grundstrukturzelle besteht.

Die angegebene Verdoppelung der c-Achse gilt streng für den zur Strukturbestimmung ausgewählten Einkristall. Bei fast allen anderen Kristallen zeigten die Ueberstrukturreflexe nämlich eindimensionale Fehlordnung längs [001] an. So traten etwa bei Aufnahmen der Ebenen (hlℓ) und (h3ℓ) getrennt von den scharfen und starken Grundstrukturreflexen ($h \neq 2n$, $\ell = 2n$) geschwärzte Streifen mit h= 2n auf, die reziproken Gittergeraden parallel c^* entsprechen und wechselnde Identitätsperioden entlang dieser Richtung anzeigen. Nur vereinzelt lagen auf den Streifen Schwärzungsmaxima und damit definierte reziproke Gitterpunkte bei $\ell \neq 2n$.
Diese Reflexe, die allein die Verdoppelung von c bedingen, traten ohne Streifen nur bei dem schließlich zur Intensitätsmessung verwendeten und offensichtlich nicht fehlgeordneten Kristall auf.

Folgende Auslöschungsregeln ließen sich erkennen:

hkℓ nur für $h+k+\ell = 2n$
0kℓ nur für $k(\ell) = 2n$ vorhanden.

Wie schon die kleinere Grundstrukturzelle der Raumgruppe I4/mmm ist danach auch die Ueberstrukturzelle von K_2CuF_4 innenzentriert. Mit den beobachteten Auslöschungen vereinbar sind die Raumgruppen I4/mcm, $I\bar{4}c2$ und I4cm. Aus nachfolgend genannten Gründen wurde die zweitgenannte Raumgruppe dem neuen Strukturmodell zugrunde gelegt.

<u>Strukturmodell.</u> Das neue Strukturmodell für K_2CuF_4 muß einerseits die Grundzüge des K_2NiF_4-Modells von Knox [109] beibehalten, da die geringe Intensität der beobachteten Ueberstrukturreflexe nur auf eine kleinere Korrektur desselben hinweist. Zudem konnte Knox mithilfe seiner 46 (Grundstruktur-) Reflexe die Struktur bis zu einem R-Wert von 10.7% verfeinern.

Die Lage der (schweren) Kationen sollte also in beiden Modellen etwa gleich sein. Andererseits muß das neue Modell im Gegensatz zur Grundstruktur, die die Fluorpositionen zwischen zwei Cu-Atomen fixiert, eine Verschiebung dieser Anionenlagen derart gestatten, daß jetzt verschieden lange Cu-F-Abstände in der tetragonalen Basisebene resultieren. Das wird durch die $\sqrt{2}$-fache Vergrößerung der a-Achsen ermöglicht, was in völliger Analogie zur Struktur von $KCuF_3$ [137] steht. Die Verdoppelung der c-Achse wäre dann durch die Abfolge der Orientierung der langen und kurzen Oktaederachsen in den tetragonalen Ebenen bedingt (vgl. Abb. B-1).

Die Ueberstrukturzelle von K_2CuF_4 ist viermal größer als die Grundstrukturzelle und enthält somit 8 Formeleinheiten. Ausgehend von der Grundstruktur des K_2NiF_4-Typs, insbesondere unter Beibehaltung der speziellen Kationenpositionen, gestattet nur die azentrische Raumgruppe $I\bar{4}c2$ (Nr. 120 der Int. Tab. [99]) eine Differenzierung der Cu-F-Abstände. Folgende Punktlagen bieten sich zur Besetzung mit 8 Cu-, 16 K- und 32 F-Atomen an:

$$\left(0\,0\,0\,;\ \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\right) +$$

F(4)	in	8 h	$x\ \frac{1}{2}+x\ 0\ ;\ \bar{x}\ \frac{1}{2}-x\ 0\ ;\ x\ \frac{1}{2}-x\ \frac{1}{2}\ ;\ \bar{x}\ \frac{1}{2}+x\ \frac{1}{2}$
K(2), F(2)	in	8 g	$0\ \frac{1}{2}\ z\ ;\ 0\ \frac{1}{2}\ \bar{z}\ ;\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}+z\ ;\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}-z$
K(1), F(1)	in	8 f	$0\ 0\ z\ ;\ 0\ 0\ \bar{z}\ ;\ 0\ 0\ \frac{1}{2}+z\ ;\ 0\ 0\ \frac{1}{2}-z$
F(3)	in	8 e	$x\ x\ \frac{1}{4}\ ;\ \bar{x}\ \bar{x}\ \frac{1}{4}\ ;\ x\ \bar{x}\ \frac{3}{4}\ ;\ \bar{x}\ x\ \frac{3}{4}$
Cu(2)	in	4 d	$0\ \frac{1}{2}\ 0\ ;\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$
Cu(1)	in	4 a	$0\ 0\ \frac{1}{4}\ ;\ 0\ 0\ \frac{3}{4}$

Die Fluor-Atome F(3) und F(4) in den Positionen 8e und 8h können als einzige Reflexe mit $\ell \neq 2n$ erzeugen und mithin die 61 gemessenen Ueberstrukturinterferenzen dieser Sorte verursachen. Ergänzen sich die x-Parameter der beiden Atomlagen zu 0.5, so verschwindet ihr Streubeitrag. Dies ist bei der Grundstruktur mit dem speziellen Parameter x= 0.25 der Fall.

Die übrigen 238 gemessenen Reflexe zerfallen in zwei Gruppen: 121 von ihnen erfüllen die Bedingung $h,k= 2n$, $\ell = 4n$ bzw. $h,k\neq 2n$, $\ell = 4n+2$ und sind meist sehr stark. Sie stellen die Grundstrukturreflexe dar. Die restlichen 117 Reflexe sind mit $h,k= 2n$, $\ell = 4n+2$ bzw. $h,k\neq 2n, \ell = 4n$ indiziert und sehr schwach. Sie bilden trotz ihres geradzahligen ℓ ebenfalls Ueberstrukturreflexe insofern, als sie der Innenzentrierung der kleineren Grundstrukturzelle widersprechen. Diese Ueberstrukturreflexe 2. Art erhalten Streubeiträge nur von den Atomen in den Punktlagen 8f und 8g; ihre Beiträge heben sich aber auf, wenn sich die z-Parameter für gleiche Atome zu 0.25 ergänzen, wie es bei der Grundstruktur der Fall ist.

Mit den von Knox [109] übernommenen Lageparametern z'(K)= 0.356 und z'(F)= 0.153 ergeben sich für die Ueberstruktur folgende Werte für die z-Parameter der entsprechenden Atome:

K(1): z= 1/4-1/2z'= 0.072 K(2): z= 1/2z'= 0.178
F(1): z= 1/4-1/2z'= 0.174 F(2): z= 1/2z'= 0.076

Da die von diesen Atomlagen herrührenden Ueberstrukturreflexe 2. Art nur wenig von Null abweichende Intensitäten aufweisen, 31 von ihnen sogar zu Null gemessen wurden, kann auch in der Ueberstrukturdie z-Parametersumme der Atome K(1) und K(2) bzw. F(1) und F(2) nur geringfügig von 0.25 abweichen. Da Anhaltspunkte für andere Parameterwerte nicht gegeben waren, wurden die obigen aus dem Grundstrukturmodell ermittelten z-Parameter als Anfangswerte für die Verfeinerung verwendet.

Als weitere freie Parameter bleiben die x-Lagen der Atome F(3) und F(4) zu bestimmen, die mit den y-Lagen gekoppelt sind. Für das neue Modell ist es wesentlich, daß diese Werte von x= 0.25 der Grundstruktur verschieden sind. Sie wurden mit dem gerundeten Anfangswert x= 0.23 von der $KCuF_3$-Struktur [137] übernommen.

Strukturverfeinerung. Dieses Ueberstrukturmodell für K_2CuF_4 wurde unter Benutzung von 290 Reflexen, darunter 31 mit F_{rel}= 0, nach der Methode der kleinsten Quadrate [42] verfeinert. Ausgeschieden wurden die 4 stärksten Reflexe wegen Verdachtes auf Extinktionsschädigung, sowie die 5 systematisch ausgelöschten Ueberstrukturreflexe Okℓ ($\neq$ 2n). Die Reflexe wurden nicht gewichtet und die Werte mit F_{rel}= 0 nicht gesondert, sondern gleich den übrigen behandelt (vgl. dazu [86]).

Zunächst wurden bei festgehaltenen Parametern der Atome F(3) und F(4) die freien Lage- und isotropen Temperaturfaktoren der übrigen Atome verfeinert. Dies führte nach einigen Zyklen zu einem Restwert R= $[\Sigma|\ F_o - |F_c|\ |]/[\Sigma\ F_o]$= 0.076, der sich nach anisotroper Verfeinerung der Cu-Atome weiter auf R= 0.067 verbesserte.

Wegen der Punktsymmetrie 222 beider Cu-Lagen und der damit bestehenden Abhängigkeit $B_{11}= B_{22}$ und $B_{13}= B_{23}= 0$ [144] konnte die Verfeinerung der anisotropen Temperaturfaktoren nicht geschlossen erfolgen. Die ermittelten isotropen Werte B wurden B_{11} zugeordnet und nur B_{33} und B_{12} zur Verfeinerung freigegeben. Dies beeinträchtigt natürlich die Aussagekraft der erhaltenen Schwingungsellipsoide, weshalb bei der Diskussion darauf nicht weiter eingegangen werden soll.

Für die Ortsparameter der Anionen F(3) und F(4) ließen sich durch dreidimensionale Fourier- wie auch durch Differenzfourieranalysen keine genaueren Werte als die anfänglichen trial-Werte erhalten. In einem getrennten Lauf wurden daher allein die Parameter dieser Anionen verfeinert. Hierzu wurden nur die 56 Ueberstrukturreflexe mit ℓ$\neq$ 2n herangezogen, wobei der Skalierungsfaktor, der zuvor mit allen Reflexen herauskam, festgehalten wurde.

Es ergab sich wegen der Abhängigkeit der x- und y-Lagen dasselbe Problem wie oben. Hier ließ es sich in der Weise lösen, daß jeweils nur die x-Parameter freigegeben wurden und y festblieb. Danach wurde das Mittel der alten und der neuen Lage gebildet und so fortgefahren, bis sich keine Veränderung mehr ergab und ein R-Wert von 0.058 nur für die genannten Ueberstrukturreflexe resultierte. Die erhaltenen Lageparameter x stimmten für beide Fluoratome innerhalb der Standardabweichung überein.

Mit diesen Werten wurde nun nochmals eine Verfeinerung unter Verwendung aller Reflexe durchgeführt. Dabei ergaben sich die in Tabelle B-1 in eckigen Klammern angegebenen Atomparameter und R= 0.061 für 290 Reflexe.

Tabelle C IV-3 (S.161) bringt eine Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren. Der Berechnung liegt allerdings ein etwas korrigiertes Modell zugrunde, dessen Parameter mit in Tabelle B-1 aufgeführt sind. In ihm sind die Lageparameter x bzw. z der Anionen so angeglichen, wie es den innerhalb der Standardabweichungen gleich gefundenen kurzen Cu-F-Abständen in den Richtungen [001] und [110] entspricht. Der zugehörige R-Wert beträgt 0.067 für alle nicht systematisch ausgelöschten 294 Reflexe. Ohne die vier extinktionsgeschädigten Reflexe ergibt sich ein R-Wert von 0.060 der sich, bei gleicher Skalierung, aus 0.065 für die Ueberstrukturreflexe mit $\ell \neq 2n$ und 0.060 für die übrigen Reflexe zusammensetzt. Nur für die 86 von Null verschiedenen Ueberstrukturreflexe mit $\ell = 2n$ ist die Uebereinstimmung mit R= 0.38 wesentlich schlechter. Dies mag einmal daran liegen, daß diese Gruppe der schwächsten Reflexe nicht wie die eigentlichen Ueberstrukturreflexe mit verlängerten Meßzeiten aufgenommen wurde. Zum anderen wirken sich hier außer Meß- und Kristallfehlern auch Fehler in der Absorptionskorrektur maximal aus, weil die zugehörigen Fc-Werte als Differenzen großer Zahlen gebildet werden und alle Abweichungen von der Innenzentrierung der Grundstrukturzelle -auch in Form unterschiedlicher Temperaturfaktoren- enthalten.

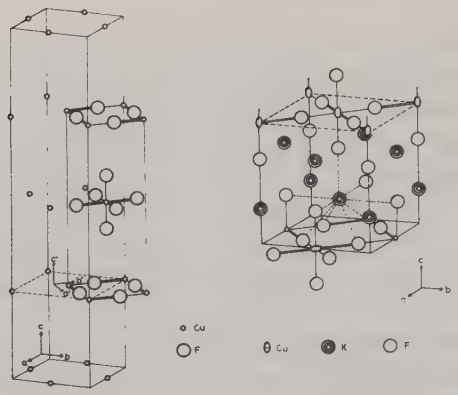


Abb. B-1

Links: Zusammenhang zwischen kleiner Grundstruktur- und vierfach so großer Ueberstrukturzelle. Gezeigt sind nur die Cu- und einige F-Ionen.

Rechts: Detail der Ueberstrukturzelle. Gezeigt ist das links angedeutete untere Viertel. Hervorgehoben ist die Oktaederkoordination um Cu(1) und Cu(2) sowie die neunfache Koordination um K(1). Die Cu-Ionen sind durch ihre thermischen Schwingungsellipsoide (97% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) dargestellt.

Doppellinien bezeichnen beidesmal die langen Cu-F-Abstände.

Tab. B-1

Atomlagen x y z und Temperaturfaktoren (in Å^2) für dieasymmetrische Einheit von K_2CuF_4. Die Parameter entsprechen den angeglichenen Werten (vgl. Text), die eckigen Klammern enthalten die sich direkt aus der Verfeinerung ergebenden Werte. Die Unsicherheit der letzten Stelle(n) ist in runden Klammern angegeben. Die Standardabweichung der Temperaturfaktoren beträgt etwa $\pm$ 0.1 Å^2 . B_{ij} für Cu bezieht sich auf den Ausdruck

$$\exp\left[-{}^1/_4\ (B_{11}ha^{*2}+\ldots + 2B_{12}hka^*b^* +\ldots)\right]$$

Atom	Punktlage	x	y	z	B bzw. B_{11}	B_{33}	B_{12}
Cu(1)	4a	0	0	.25	.380 [.380]	.697 [.583]	.062 [.082]
Cu(2)	4d	0	.5	0	.380 [.380]	.193 [.072]	.293 [.334]
K(1)	8f	0	0	.07164 (9)	.950 [.875]		
K(2)	8g	0	.5	.1784 (1)	1.449 [1.383]		
F(1)	8f	0	0	.1744 [.1735] (5)	1.579 [1.682]		
F(2)	8g	0	.5	.0756 [.0755] (5)	1.890 [2.018]		
F(3)	8e	.2321 [.2300] (54)	y= x	.25	1.418 [1.358]		
F(4)	8h	.2321 [.2320] (54)	y= 1/2+x	0	1.180 [1.323]		

Diskussion

In Tabelle B-2 sind die wichtigsten Atomabstände der K_2CuF_4-Struktur zusammengestellt. Das Ergebnis zeigt eindeutig, daß auch im K_2CuF_4 gestreckte CuF_6-Oktaeder vorliegen, wobei der Unterschied zwischen kurzen und langen Oktaederachsen etwa 0.3 Å beträgt. Die Abweichungen zwischen den beiden Oktaedern um Cu(1) und Cu(2) sind gering und liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung. Dies gilt auch für die orthorhombische Komponente der Verzerrung, die bei beiden Oktaedern bezüglich der [001]-Richtung entgegengesetzt, aber kaum signifikant ist. Aus diesem Grunde erscheint eine Unterscheidung der beiden Oktaeder nicht gerechtfertigt. Die Abstände für ein stattdessen gemitteltes, tetragonal gestrecktes Oktaeder sind mit in Tabelle B-2 angegeben. Auf diesen Mittelwerten basieren die nicht eingeklammerten Parameter in Tabelle B-1 und die berechneten Strukturfaktoren in Tabelle C IV-3. Auch die F-F- und K-F-Abstände in Tabelle B-3 wurden nur auf der Basis dieser Angleichung berechnet.

Aus Abb. B-1 links ist die Anordnung der CuF_6-Oktaeder innerhalb der Grundstrukturzelle von K_2CuF_4 ersichtlich. Die langen Oktaederachsen sind in jeder Schicht abwechselnd nach [110] und [$1\bar{1}0$] orientiert, was einer sog. 'antiferrodistortiven' Ordnung entspricht. In der c-Richtung des Kristalls wiederholt sich eine gegebene Orientierung erst nach vier Schichten: daher reicht die nur zwei Schichten umfassende Grundstrukturzelle zur Beschreibung nicht aus. Das vorher zwischen benachbarten Schichten bestehende Verhältnis der gegenseitigen Innenzentrierung ist jetzt, wenn man nicht nur die Oktaederzentren betrachtet, erst zwischen übernächsten Schichten gegeben. Das untere Viertel der resultierenden Ueberstruktur ist in derselben Abbildung rechts nochmals im Detail wiedergegeben.

Tab. B-2

Gefundene interatomare Abstände bei K_2CuF_4 (in Å).

Die Oktaederwinkel am Cu betragen wegen der Raumgruppensymmetrie genau 90°. Die Standardabweichung ist als Unsicherheit der letzten Stelle(n) in Klammern angegeben.

Cu-F im Oktaeder				
	deh. Verf. erhalten		Angeglichen	
Cu(1) - F(3) Cu(2) - F(4)	1.905 (40) 1.922 (40)	2x 2x	1.923 (40)	2x
Cu(1) - F(1) Cu(2) - F(2)	1.945 (12) 1.919 (16)	2x 2x	1.923 (16)	2x
Cu(1) - F(3)' Cu(2) - F(4)'	2.237 (40) 2.220 (40)	2x 2x	2.219 (40)	2x
Mittel Cu-F	2.025 (40)		2.022 (40)	

K-F (Koord.zahl 9 um K)			F-F im Oktaeder		
K(1)-F(1) K(2)-F(2)	2.613 (10)	1x	F(1)-F(3) F(2)-F(4)	2.719 (60)	4x
K(1)-F(4) K(2)-F(3)	2.762 (40)	4x	F(1)-F(3)' F(2)-F(4)'	2.936 (60)	4x
K(1)-F(2) K(2)-F(1)	2.931 (20)	4x	F(3)-F(3)' F(4)-F(4)'	2.936 (60)	4x
Mittel K-F	2.82 (4)		Mittel F-F	2.86 (6)	

Tab. B-3

Zusammenstellung von Cu-F-Abständen einiger oktaedrischer Kupferfluoride (in Å).

$\parallel$ bzw. $\perp$ bedeutet kurze Abstände in bzw. senkrecht zu der Ebene, die lange und kurze Oktaederachsen enthält.

Verbindg.	Cu-F-Abstände					Verzerrung	Ref.
	$\parallel$ kurz	$\perp$	$\overline{\text{kurz}}$	lang	Mittel	kurz/lang	
Ba_2CuF_6	1.86_2 (2x)	1.86_2 (2x)	1.86_3	2.32_0 (2x)	2.01_4	.804	156
Na_2CuF_4	1.92 (2x)	1.90 (2x)	1.91	2.37 (2x)	2.06_3	.806	5
CuF_2	1.93 (4x)		1.93	2.27 (2x)	2.04_3	.850	23
$NaCuF_3$	1.88 (2x)	1.97 (2x)	1.92_5	2.26 (2x)	2.03_7	.832	25
$KCuF_3$	1.89 (2x)	1.96 (2x)	1.92_5	2.25 (2x)	2.03_3	.856	137
K_2CuF_4	1.92 (4x)		1.92	2.22 (2x)	2.02,	.865	dies.Arb.
Mittlerer Cu-F-Abstand aller Verbindungen					2.03_{6n}		

Als typisches Schichtengitter, dessen Oktaederschichten $^{2}_{\infty}[CuF_{4/2}F_2]^{2-}$ nur durch die Kaliumionen zusammengehalten werden, erscheint die K_2CuF_4-Struktur besonders anfällig für eindimensionale Fehlordnungen, wie wir sie bei den meisten unserer Kristalle beobachtet haben. Unter Beibehaltung des geschilderten antiferrodistortiven Aufbaus jeder einzelnen Schicht ist zu erwarten, daß die gegenseitige Orientierung der Oktaeder in benachbarten und in zweitnächsten Schichten leicht gestört werden kann. Derartige Fehlordnungseffekte sind aber auch von $KCuF_3$ bekannt, wo sogar Polytypie beobachtet wurde [137]. Wegen der in dieser Verbindung vorliegenden direkten Verknüpfung benachbarter Schichten über Cu-F-Bindungen dürften dort die Stabilitätsverhältnisse für die gefundenen Ordnungsvarianten jedoch günstiger als für K_2CuF_4 sein.

In Tab. B-3 sind die bis jetzt gesicherten Cu-F-Abstände einiger oktaedrischer Kupferfluoride zusammengestellt. Als charakteristischer Wert für die Jahn-Teller-Verzerrung ist das Verhältnis des mittleren kurzen Abstandes zum langen Abstand im Oktaeder angegeben; nach diesem Prinzip sind die Verbindungen auch geordnet. Dieses Verhältnis hat mit 0.865 für K_2CuF_4 ein Maximum, kommt aber im übrigen den für $KCuF_3$ [137] und $NaCuF_3$ [25] gefundenen Werten recht nahe. Dies gilt auch für die Abstände selbst, wobei jedoch in $KCuF_3$ und $NaCuF_3$ signifikante rhombische Verzerrungen vorliegen. Obwohl an der Grenze der Bestimmungsgenauigkeit liegend, fällt der im K_2CuF_4 gegenüber $KCuF_3$ um 0.04 Å auf 1.92 Å verkleinerte Cu-F-Abstand in c-Richtung auf. Aehnliche Unterschiede sind von den Verbindungen K_2MgF_4 [186] und K_2NiF_4 [17] im Vergleich zu $KMgF_3$ und $KNiF_3$ bekannt. Dies entspricht kürzeren M-F-Abständen senkrecht zu den Oktaederschichten gegenüber längeren in den Schichten der Verbindungen K_2MgF_4 und K_2NiF_4. Bei den verwandten Schichtgittern $AFeF_4$ (A= K, Rb, Cs) des dreiwertigen Eisens sind die entsprechenden Unterschiede noch weit ausgeprägter [15].

Dies spricht dafür, daß es sich hierbei um Abstandsverkürzungen handelt, die mit der geringeren Kontrapolarisation der senkrecht zu den Schichten unverknüpften Fluoridionen zusammenhängen. Dieser Effekt überlagert sich dem Jahn-Teller-Effekt, wenn man vom $KCuF_3$ zum K_2CuF_4 übergeht. Auch in der verwandten Schichtstruktur der Verbindung Ba_2CuF_6 = $(BaF)_2CuF_4$ [156] erklärt sich vielleicht so der mit 1.87 Å extrem kurze Cu-F-Abstand senkrecht zu den Schichten. Die in der letztgenannten Verbindung röntgenographisch ermittelte Tetragonalität der CuF_6-Oktaeder, die auch durch ein Minimum des in Tab. B-3 angegebenen Achsenverhältnisses auffällt, ist allerdings nicht im Einklang mit einer rhombischen Komponente der Verzerrung, wie sie ESR-Spektroskopische Befunde nahelegen [66]. Für K_2CuF_4 dagegen stimmen auch die ESR-Daten [66] mit der röntgenographisch im Rahmen der Meßgenauigkeit tetragonal ermittelten Verzerrung überein.

Ein Einfluß der Jahn-Teller-Verzerrung auf die Kaliumumgebung im K_2CuF_4 besteht, verglichen mit dem K_2MgF_4-Typ, nur für 4 der 9 koordinierten Anionen (vgl. Abb. B-1 rechts). Der mittlere Abstand K-F= 2.82 Å liegt näher an dem entsprechenden Wert von 2.79 Å im K_2NiF_4 [17] als an der Radiensumme K-F= 2.88 Å, die sich mit dem für die Koordinationszahl 9 angegebenen effektiven Radius r(K)= 1.55 Å berechnet [163]. Der von Knox [109] angegebene Minimalwert K-F= 2.59 Å in Richtung der c-Achse von K_2CuF_4 hat sich durch die Neubestimmung zu 2.61 Å den entsprechenden Werten von 2.63 bzw. 2.64 Å im K_2NiF_4 bzw. K_2MgF_4 angenähert.

Aus der tetragonal gestreckten Oktaederkoordination folgt für die 9 d-Elektronen des Cu(II)-Ions die Konfiguration $t_{2g}^6\ d_{z^2}^2\ d_{x^2-y^2}^1$. Halbbesetzt ist also das zweidimensional ausgedehnte $d_{x^2-y^2}$-Orbital, das entsprechend auch in den beiden Richtungen der kurzen Oktaederachsen magnetische Superaustauschwirkungen ermöglichen sollte. Da aber einerseits in den Schichten der K_2CuF_4-Struktur nie kurze Cu-F-Abstände

benachbarter Oktaeder zusammentreffen und andererseits zwischen den Schichten keine Oktaederverknüpfung besteht, kann hier ein solcher Superaustausch nicht zustande kommen. Die Verbindung ist paramagnetisch, im Gegensatz zu dem eindimensionalen Antiferromagneten $KCuF_3$ [97] und den zweidimensionalen K_2NiF_4, K_2CoF_4 usw. [7,151]. Der kürzlich bei tiefsten Temperaturen beobachtete Ferromagnetismus von K_2CuF_4 [192] ist zweifellos auf andere als normale Superaustausch-Wechselwirkungen zurückzuführen.

Teil C
Experimentelle Angaben

I Methoden der Präparation

1. Herstellung von Ausgangsverbindungen

Im folgenden wird die Herkunft bzw. Herstellung und die Qualität der benutzten Ausgangsverbindungen beschrieben.

a. Binäre Fluoride

Die angegegebenen Analysenwerte von Fluor wurden nach der Pyrohydrolysemethode erhalten, lediglich bei TlF wurde der Fluorgehalt nach Seel bestimmt (siehe dazu Kap. II).

LiF	Riedel, rein (%F ber. 73.25, gef. 73.11)
NaF	Merck, p.a.
KF	KHF_2 (Merck, rein) wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert und anschließend durch Erhitzen auf 500° in KF überführt (%F ber. 32.70, gef. 32.4
$RbHF_2$ $CsHF_2$	Statt der stark hygroskopischen binären Salze wurden die weniger feuchtigkeitsempfindlichen sauren Salze benutzt. Sie wurden durch Lösen des entsprechenden Carbonates (Merck, reinst) in der stöchiometrischen Menge 40%iger Flussäure und anschließendes Eindampfen bis zur Kristallisation erhalten ($RbHF_2$: %F ber. 30.52, gef. 30.4; $CsHF_2$: %F ber. 22.10, gef. 21.9).
TlF	Tl_2CO_3 (Schuchard, >99%) wurde in überschüssiger 40%iger Flussäure gelöst und mehrmals zur Trokkene eingedampft. Anschließend wurde das Produkt in einer Platinschale aufgeschmolzen, wobei es sich schwach bräunlich verfärbte (%F ber. 8.50 gef. 8.2)

AlF_3 GaF_3	Durch Lösen des entsprechenden Metalls bzw. im Falle des Galliums auch des Oxyds (Fluka, 99.99% bzw. Koch-Light 99.99%) in überschüssiger 40%iger Flussäure und anschließendes Eindampfen wurden zunächst die wasserhaltigen Salze $AlF_3 \cdot xH_2O$ bzw. $GaF_3 \cdot 3H_2O$ erhalten. Diese wurden dann im HF-Strom bei 500° in die wasserfreien Verbindungen überführt (AlF_3: %F ber. 66.87, gef. 67.0 ; GaF_3: ber. 44.98, gef. 45.2, 44.9)
CrF_3 VF_3 FeF_3	Die entsprechenden Chloride (Riedel, subl.; Schuchard > 99%; $FeCl_3$ wurde durch Ueberleiten von Cl_2 über p.a. Eisendraht und anschließende Sublimation gewonnen) wurden bei etwa 600° im HF-Strom in die Fluoride überführt (CrF_3: %F ber. 52.29, gef. 51.8, 52.1; VF_3: %F ber. 52.81, gef. 52.9 ; FeF_3: %F ber. 50.51, gef. 49.9, 49.6)

b. $CsNiCl_3$

$CsNiCl_3$ wurde durch Fällung von $NiCl_2$ mit CsCl in alkoholischer Lösung gewonnen. Dazu wurde $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ durch Kochen am Rückfluss mit $SOCl_2$ entwässert und das getrockhete $NiCl_2$ in absolutem Aethanol gelöst. Es zeigte sich, daß sich das frisch entwässerte $NiCl_2$ besser und sehr viel schneller löst als das entsprechende käufliche Produkt (Verhältnis etwa 8.9 g $NiCl_2$/100 ml C_2H_5OH in 1 ^{h} zu ca. 7 g $NiCl_2$/100 ml nach 100 ^{h} Extrahieren in einer Soxlett-Apparatur).

Nach der Gehaltsbestimmung der Nickellösung wurde eine äquivalente Menge CsCl in absolutem Methanol gelöst (Löslichkeit etwa 7.5 g CsCl/400 ml CH_3OH nach längerem Kochen am Rückfluss). Bei Raumtemperatur wurden die zwei klaren Lösungen unter Rühren vereinigt, wobei sofort ein gelbbrauner Niederschlag von $CsNiCl_3$ ausfiel. Dieser wurde abgesaugt, mit Aethanol gewaschen und bei 110° getrocknet (Ausbeute 89%).

Analyse: %Ni ber. 19.7, gef. 19.3 (komplexometrisch)
%Cl ber. 35.8, gef. 34.6 (nach Volhard)
Verhältnis Ni:Cl= 1:2.97

c. $A_3[Fe(CN)_6]$, A= Li, Na, Rb, Cs

Die Darstellung von Verbindungen $A_3[Fe(CN)_6]$ mit A= Li, Na, Rb, Cs erfolgt am bequemsten über das kommerziell in reiner Form zugängliche rote Blutlaugensalz $K_3[Fe(CN)_6]$ (p.a. Merck). Folgende Methoden bieten sich an:

- Neutralisation der (etwa über Ionentauscher hergestellten) Säure $H_3[Fe(CN)_6]$ mit dem entsprechenden Alkalicarbonat [108,140].
- Direkte Darstellung über Ionenaustausch, wobei der saure Austauscher zuvor mit dem entsprechenden Alkaliionen behandelt wurde [171].
- Fällung des Silbersalzes $Ag_3[Fe(CN)_6]$ und anschliessend Umsatz mit Alkalichlorid [126,108].

Hier wurde die dritte Methode (nach Meyer) in leicht abgewandelter Form benutzt:

$K_3[Fe(CN)_6]$ (p.a. Merck) wird mit $AgNO_3$ im Ueberschuss gefällt und nitratfrei gewaschen. Zu einer Suspension des so erhaltenen $Ag_3[Fe(CN)_6]$ in Wasser wird im Unterschuss (etwa 10%) das entsprechende Alkalichlorid gegeben und ca. 1 Stunde unter gelegentlichem Umschütteln im Dunkeln stehen gelassen. Nach Abfiltrieren von AgCl und überschüssigem $Ag_3[Fe(CN)_6]$ wird die gelbe Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft; dabei trübt sich die Lösung unter Ausscheiden brauner Flöckchen. Es wird mit wenig Wasser aufgenommen und sorgfältig filtriert: auf diese Weise wird noch in Lösung befindliches Silbersalz beseitigt. Die klare Lösung lässt man an der Luft möglichst staubfrei eindunsten.

Auf diese Weise wurden die Salze $Li_3[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O$, $Na_3[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$, $Rb_3[Fe(CN)_6]$ und $Cs_3[Fe(CN)_6]$ erhalten, deren Farbe je nach Kristallitgröße braun bis gelb war.

Nach Meyer [126] geht die Umsetzung des Silbersalzes mit Alkalichlorid nur langsam vor sich. In anfänglicher Unkenntnis dieser Arbeit liessen wir nur eine Stunde lang reagieren und waren deshalb gezwungen, das röntgenographisch und analytisch gefundene unumgesetzte Alkalichlorid mit Methanol, in dem die

Hexacyanoferrate unlöslich sind, herausgewaschen. CsCl wurde auf diese Weise entfernt, während im Falle von $Rb_3[Fe(CN)_6]$ trotz mehrmaligen Waschens stets noch etwas RbCl im Röntgenpulverdiagramm gefunden wurde. Darauf ist vielleicht die bei der Verbindung $Cs_2Rb[Fe(CN)_6]$ etwas zu hoch gefundene Dichte zurückzuführen (d(RbCl)= 2.80 g/cm³).

Bei den unten angegebenen Analysenwerten läßt sich der zu hohe Fe-Gehalt der Lithiumverbindung durch einen geringeren Kristallwassergehalt erklären, als der Formel $Li_3[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O$ entspricht. Die Verbindung, die beim Eindunsten in langen Nadeln kristallisierte, zerfloss an der Luft. Die Analysenprobe wurde deshalb über P_2O_5 aufbewahrt und könnte so einen Teil ihres Kristallwassers verloren haben.

Analysenwerte:

$K_3[Fe(CN)_6]$	(Merck, p.a.)	%Fe ber.	16.95, gef.	16.9 (1)
			gef.	17.4 (2)
$Li_3[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O$	%Fe ber.	18.33, gef.	19.9 (3)	
$Na_3[Fe(CN)_6]\cdot H_2O$		18.68	18.1 (3)	
$Rb_3[Fe(CN)_6]$		11.92	12.0 (3)	
$Cs_3[Fe(CN)_6]$	%Fe ber.	9.15, gef.	9.15(3)	
	%Cs	65.29	67.2 (4)	

(1) Potentiometrische Fällungstitration mit Ag^+

(2) Iodometrische Bestimmung des Fe(III)-Gehaltes [113]

(3) Mittels Röntgenfluoreszenz

(4) Als Tetraphenyloborat.

2. Darstellung von Fluoriden aus binären Komponenten bei hoher Temperatur

Eine häufig angewandte Methode zur Darstellung hier beschriebener ternärer oder quaternärer Fluoride bestand im Erhitzen der binären Komponenten im entsprechenden Molverhältnis. Dazu wurden die feingepulverten binären Fluoride in stöchiometrischer Menge innig verrieben und in einem mit losem Deckel verschlossenen Platinfingertiegel eingewogen. Bei feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen (z.B. $CsHF_2$) wurden diese Manipulationen in einem trockenen Handschuhkasten durchgeführt. Die Probe wurde dann in ein vertikal stehendes Quarzrohr gebracht, das durch einen Röhrenofen regelbar geheizt werden konnte. Zudem war das Anlegen von Hochvakuum oder das Durchleiten von Schutzgas (getrocknetes Argon) möglich. Nach einem etwa zwölfstündigen Ausheizen von Reaktionsrohr und Probe bei ca. 150° im Hochvakuum wurde , weiterhin unter Vakuum, die Temperatur in einigen Stunden auf ungefähr 450° gesteigert. Dieses Vorsintern hatte den Zweck, eine allzu heftige Reaktion zu vermeiden, die vor allem beim Einsatz saurer Fluoride durch die Entwicklung von Fluorwasserstoffgas zu erwarten war. Danach wurde mehrmals mit Schutzgas gespülund nun bei Normaldruck unter stehendem oder langsam strömendem Argon rasch auf die gewünschte Endtemperatur hochgeheizt. Nach einigen Stunden konnte entweder durch Wegziehen des Ofens die Probe abgeschreckt werden oder, falls über den Schmelzpunkt erhitzt worden war, die Schmelze programmiert abgekühlt werden.

Nach dem Erkalten wurde die Probe zur Feststellung des Gewichtsverlustes zurückgewogen. Dieser wird als das Verhältnis von erhaltener Probemenge zu erwarteter angegeben und lag in der Regel unter 1%. Wo er höher war, wird dies im Text besonders bemerkt.

3. Beschreibung einer Anlage zum Arbeiten mit elementarem Fluor

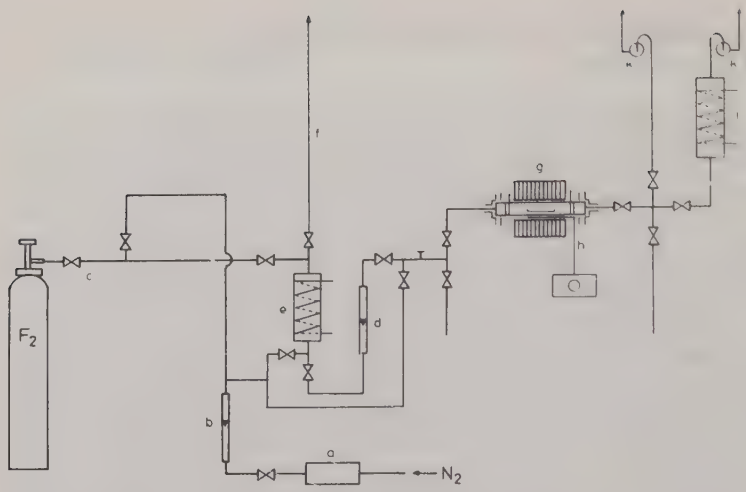
Eine bequeme Methode zur Darstellung von einfachen und komplexen Fluoriden, vor allem solcher mit anders schwer erreichbaren Oxydationsstufen von Uebergangsmetallen, ist das Ueberleiten von elementarem Fluor über entsprechende Ausgangssubstanzen. Wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Fluors gelingen auf diese Weise Umsetzungen schon bei wenigen 100°C. Ohne im einzelnen auf die Möglichkeiten und auch Probleme dieser Methode einzugehen (siehe dazu etwa [89,107,116,94]), soll hier nur kurz die dafür aufgebaute Anlage beschrieben werden *). (Siehe dazu die Abbildung unten!)

Gearbeitet wird in einem offenen System mit durch Stickstoff verdünntem Fluor. Die Leitungen bestehen aus Kupferrohr (AußenØ 6mm, 1mm stark), die übrigen mit Fluor in Berührung kommenden Teile aus Monel oder Messing. Rohrverschraubungen (Prinzip Ermeto) und Absperrventile (Typ SV 102) wurden von der Fa. Druva, Heidelberg, bezogen. Aus Sicherheitsgründen steht die Fluor-Druckflasche (Kali-Chemie) auf einem Freiluftstand, der Regelteil der Anlage sowie die beiden Reaktionsräume befinden sich in einem gut ziehenden Abzug.

Die Menge des in einer Reinigungsanlage (a) (mit Ueberdruckventil) von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren befreiten Stickstoffs wird anschließend in einem Strömungsmessgerät (b) (Rotameter) gemessen. Nach dem Reduzierventil (c) der F_2-Flasche (Fa. Matheson, Typ B15F 679K; das Ventil ist so konstruiert, daß bei zu hohem Gegendruck die Fluorzufuhr abgestellt wird) wird dem Stickstoff eine gewisse Menge Fluor

---

*) Der Fa. Kali-Chemie, Hannover, sei an dieser Stelle für ihre freundliche Einladung und die Möglichkeit gedankt, die anstehenden Probleme zu diskutieren.



Schema einer Anlage zum Arbeiten mit elementarem Fluor

beigemengt. Die Summe beider Gasströme wird in einem weiteren Durchflussmesser (d) (Fa. Rota; Dichtungen aus Teflon, Schwebekörper aus Korund) bestimmt. Zuvor wurde noch ein Fluorwasserstoffabsorber (e) passiert, der dem industriellen Fluor die von der Erzeugung her beigemengten Spuren HF entzieht. Der heizbare Absorber (Fa. Matheson) ist mit gekörntem, porösem NaF gefüllt, das bei Raumtemperatur mit HF zu $NaHF_2$ reagiert. Bei 300° läßt sich die Reaktion umkehren: mit einem Stickstoffstrom, der nun in anderer Richtung durch den Absorber geht, wird dabei der entwickelte Fluorwasserstoff über Leitung (f) entfernt.

Danach kann der N_2/F_2-Strom in zwei voneinander getrennte Reaktionsräume geleitet werden, wovon einer abgebildet ist (d). Dieser besteht aus einem Monelrohr (AØ 36mm, 3mm stark, 600 mm lang), das das Schiffchen (Material Monel, Kupfer, Nikkel oder Korund) mit dem Reaktionsgur aufnimmt. Geheizt wird

mit einem Röhrenofen, dessen Temperatur mit einem Cr/Ni-Thermoelement gemessen und gleichzeitig geregelt wird (h). Da sich der Temperaturfühler zwischen Ofen und Reaktionsrohr befindet, ist die Temperatur am Ort der Probe selbst nur auf etwa $\pm 20^{\circ}$ genau einstellbar. Der Uebergang zwischen Cu-Leitung und Reaktionsrohr erfolgt mit einem vernickelten Messingflansch (Dichtung: VitonA-Ringe), der ein leichtes Lösen und Wiederherstellen der Verbindung gestattet. Außerhalb des Ofens wird das Reaktionsrohr an beiden Enden mit einer wassergekühlten Kupferschlange gekühlt, einmal, um eventuell absublimierende Substanzen noch im großen Rohr zu kondensieren und damit ein Verstopfen der engen Cu-Leitungen zu vermeiden, zum anderen, um die Flanschdichtungen vor zu hoher Temperatur zu schützen.

Nach Vereinigung der Ableitungen aus beiden Reaktionsräumen kann das überschüssige Fluor direkt in den Abzug strömen (i) oder erst noch in einem Vernichtungsturm (j) unschädlich gemacht werden. Dieser besteht aus einem heizbaren Messingrohr (AØ 36mm) mit einer Füllung aus aktivem Al_2O_3 (Fa. Giulini, Ludwigshafen), das bei ca. 100° mit Fluor unter Bildung von O_2 und AlF_3 reagiert. Zur Kontrolle des Gasstromes befinden sich am Ende der beiden Ableitungen jeweils Blasenzähler (k) (aus Glas, mit H_2SO_4 konz. gefüllt), die zwar nach einiger Zeit wegkorrodieren, dafür aber billig sind.

Fluoriert wird in der Weise, daß nach Beschickung des Reaktionsrohres mit der feingepulverten und im Schiffchen in nicht zu dicker Schicht ausgebreiteten Probe das System etwa eine Stunde lang bei 100° im Reaktionsraum mit N_2 gespült wird. Danach läßt man bei gleicher Temperatur eine weitere Stunde mit stark verdünntem Fluor (ca. 1:10, bei 1-2 ℓ F_2/h) vorreagieren, um dann auf die gewünschte Reaktionstemperatur zu stellen. Das langsame Vorfluorieren hat den Zweck, eine zu heftige Reaktion zu verhindern. Nach einigen Stunden Reaktionszeit unter etwas höherer Fluorkonzentration wird auf ungefähr 100° abgekühlt und die Probe bei einem sehr verdünnten F_2-Strom herausgenommen und sofort samt Schiffchen in ein Schutzgefäß überführt. Durch Wägung läßt sich feststellen, ob die Probe durchreagiert hat; ist dies nicht der Fall oder sieht die Probe inhomogen aus, wird nach erneutem Verreiben nochmals fluoriert.

II Analytische Angaben

Zur Ueberprüfung der Reinheit der dargestellten Präparate wurden folgende Untersuchungen vorgenommen:

Analytische Zusammensetzung
Röntgenographische Reinheit
Gewichtsänderung nach der Reaktion

Ausgehend von analytisch und röntgenographisch gesicherten Ausgangsverbindungen, deren Darstellung in Kap. I beschrieben wird, wurde nach Festkörperreaktionen, die zur Darstellung der Fluoride Anwendung fanden, in der Regel nur der Fluorgehalt der Proben bestimmt. Die Konstanz bzw. Aenderung des Gewichts nach der Reaktion stimmte meist innerhalb von 1% mit der Erwartung überein. Bei größeren Differenzen wurden diese angegeben.

Bei Reaktionen, die zu unerwarteten Produkten führten, oder bei den Strukturprototypen, wurde eine weitergehende chemische Analyse gemacht. Die Röntgenpulverdiagramme der so gesicherten Präparate dienten dann auch als Maßstab für die Röntgenreinheit.

Röntgenographisch lassen sich Verunreinigungen im allgemeinen erkennen, wenn sie mehr als ungefähr 5% ausmachen. In den Fällen, wo im Röntgenpulverdiagramm nicht indizierbare Fremdlinien auftraten, die Substanz also nicht ganz einheitlich war, wurde dies angegeben. In den Tabellen zur Auswertung der Röntgenpulveraufnahmen (Kap.III) sind jedoch in der Regel nur die stärksten Fremdlinien mit aufgeführt.

Präparate, die bei Hochdruckversuchen anfielen, wurden nur röntgenographisch auf Reinheit geprüft. Die Feststellung eines eventuellen Gewichtsverlustes verbot sich durch die experimentellen Gegebenheiten, eine chemische Analyse durch die geringen Substanzmengen. Die Zusammensetzung der eingesetzten Proben war jedoch gesichert.

Bei den aus wässrigen Lösungen hergestellten Präparaten wurde zusätzlich mittels Ultrarotspektroskopie auf etwaiges Kristallwasser oder OH-Gruppen geprüft. Die Bedingungen bei der Darstellung der übrigen Verbindungen waren derart, daß der Einbau von OH-Gruppen an Stelle von F nicht zu erwarten war.

Fluorbestimmung. Sie erfolgte in der Regel nach der leicht abgewandelten Methode von Warf [181]: ca. 50 mg der fein zerriebenen Substanz werden mit etwa der gleichen Menge U_3O_8 innig vermengt und bei rund 900° mit überhitztem Wasserdampf aufgeschlossen. Das entwickelte HF wird in einer Vorlage mit destilliertem Wasser aufgefangen und gegen Phenolphthalein acidimetrisch titriert. Vor dem Auffanggefäß kommt der Fluorwasserstoff in der im Haus konstruierten Apparatur nur mit Platin oder Teflon in Berührung. Die Methode ist auf etwa 1.5 Rel% genau.

Bei den leichterflüchtigen Tl-haltigen Verbindungen konnte diese Methode nicht angewandt werden. Stattdessen wurde dann das Verfahren nach Seel [161] benutzt: mittels 85%iger H_3PO_4 und SiO_2-Pulver wird die Substanz aufgeschlossen und das entstandene H_2SiF_6 durch überhitzten Wasserdampf in die Vorlage überführt. Dort wird aus Ag_2O die äquivalente Menge Ag^+ freigemacht, die titrimetrisch bestimmt wird. Die in der Literatur angegebene Apparatur ([161], Fa. Normag) stand auch hier zur Verfügung.

Metallbestimmung. Die Bestimmung der Uebergangsmetallionen erfolgte, z.T. erst nach Aufschluss, mit verschiedenen Methoden, die an der entsprechenden Stelle angegeben werden. In den Fällen, in denen eine Bestimmung mittels Röntgenfluoreszenz erfolgte, wurde die zentrale Abteilung für Routineanalytik in Anspruch genommen. Die Alkaliionen K, Rb und Cs wurden mit Kalignost als Tetraphenyloborat gefällt und gewogen [165]. In einem Fall wurde K auch flammenphotometrisch bestimmt.

Wasser. Qualitativ lässt sich das Vorhandensein von Wasser oder auch OH-Gruppen sehr empfindlich durch das Ultrarot-Spektrum feststellen: es treten intensive Banden bei 3300 bis 3500 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung) und bei etwa 1650 cm^{-1} (X-OH-Knickschwingung) auf. Um bei den aus wässriger Lösung hergestellten Verbindungen anhaftende Feuchtigkeit zu entfernen, wurden die Substanzen bei 100° oder im Exsiccator vorgetrocknet. Von dem zur Herstellung der Presslinge benutzen KBr wurden Vergleichsspektren aufgenommen.

Dichtebestimmung. Die Messung wurde mit einem Pyknometer durchgeführt, das mit einem Thermometer versehen war und sich in einem Thermostaten bei 22.00 bzw. 24.00°C befand. Sein an skalierter Kapillare ablesbares Volumen war zuvor mit bidestilliertem Wasser geeicht und die Dichte des als Füllflüssigkeit benutzten n-Oktans (p.a. Merck, destilliert) bestimmt worden. Testmessungen ergaben gute Uebereinstimmung zwischen gefundener und theoretischer Dichte. Es wurde jeweils das Mittel aus mindestens fünf um nicht mehr als 1% streuenden Werten genommen. Die Formel zur Auswertung lautet:

$$d_{pyk} = \frac{ms}{V - \frac{mg-ms-mp}{d_0}}$$

Es bedeuten dabei

ms: eingewogene Probemenge [g]
mg: gemessenes Gesamtgewicht [g]
mp: Leergewicht des Pyknometers [g]
V: abgelesenes Volumen [cm^3]
d_0: Oktandichte [g/cm^{-3}]

Die mit der gemessenen Dichte zu vergleichende berechnete Dichte ergibt sich bei Kenntnis des röntgenographisch bestimmten Volumens der Elementarzelle zu

$$d_{rö} = z \frac{MG}{N_L \, Vol}$$

Es bedeuten dabei

z: Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
MG: Molgewicht der Substanz [g]
N_L: Loschmidt-Zahl

Vol: Volumen der Elementarzelle in [Å^3].

Die auf diese Weise erhaltenen Werte für die Dichte sind mit der Dimension g/cm^3 behaftet.
Das Molvolumen einer Substanz erhält man in cm^3 aus

Molvol [cm^3] = $N_L \cdot Vol/z$ mit obiger Bedeutung der Zeichen

1. Kryolithe

K_3CrF_6	%F	ber.	40.23	gef.	40.5	
	%Cr		18.75		18.3 (1)	
	%K		41.41		40.2 (2)	42.5 (3)
Rb_3CrF_6	%F	ber.	26.99	gef.	27.2	
	%Cr		12.31		12.7	
	%Rb		60.70		60.5	
Cs_3CrF_6	%F	ber.	20.19	gef.	19.4	
	%Cr		9.21		9.3	
	%Cs		70.60		70.7	

(1) Als Tetraphenyloborat

(2) Flammenphotometrisch

(3) Jodometrisch nach Aufschluss mit Na_2O_2

2. Kubische Elpasolithe

K_2NaAlF_6	%F	ber.	47.07	gef.	47.0
Rb_2NaAlF_6			34.04		34.1
K_2NaGaF_6			40.01		40.0
Rb_2NaGaF_6			30.19		30.1
K_2LiCrF_6			45.39		45.2
K_2NaCrF_6			42.66		42.1
Rb_2NaCrF_6			31.67		30.9
Rb_2KCrF_6			30.31		29.6
Cs_2KCrF_6			23.90		23.5
Cs_2RbCrF_6			22.04		21.9

3. Hexagonale Elpasolithe vom Cs_2NaCrF_6-Typ

Rb_2LiAlF_6	%F	ber.	35.75	gef.	35.7
Rb_2LiGaF_6			31.52		31.3
Rb_2LiCrF_6			33.20		33.1
$Rb_2Li\ VF_6$			33.25		32.7
Rb_2LiFeF_6			32.78		31.7
Cs_2NaAlF_6	%F	ber.	26.52	gef.	25.7
Cs_2NaCoF_6			24.68		25.5 (1)
Cs_2NaCrF_6	%F	ber.	25.02	gef.	24.3
	%Cr		11.44		11.8 (2)
Cs_2NaGaF_6	%F	ber.	24.12	gef.	24.4
$Cs_2Na\ VF_6$			25.12		25.0
Cs_2NaFeF_6	%F	ber.	24.86	gef.	24.9
	%Fe		12.18		12.3 (3)
	%Cs		58.10		58.4

(1) Der zu hohe F-Gehalt weist auf Bildung von höherwertigen Oxydationsstufen des Co hin.

(2) Jodometrisch nach Aufschluss mit Na_2O_2

(3) Nach Abrauchen mit konz. H_2SO_4 komplexometrisch; kein scharfer Umschlag.

4. Hexagonale Elpasolithe vom Cs_2LiGaF_6-Typ

Cs_2LiAlF_6	%F	ber.	27.55	gef.	26.9
Cs_2LiGaF_6	%F		24.97		24.9
	%Cs	ber.	58.23	gef.	58.3
Cs_2LiCrF_6	%F	ber.	25.98	gef.	25.5
($Cs_2Li\ VF_6$	%F	ber.	26.04	gef.	25.9)

5. Pyrochlor $CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$

$CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$	%F	ber. 39.20	gef. 39.67	
	%Al	13.91	12.72	(1)
	%Cs	45.70	45.45	

(1) Fällung als 8-Hydroxychinolat

6. $CsNiF_3$ und '$CsNiF_4$'

$CsNiF_3$	%F	ber. 22.93	gef. 22.4	(1)
	%Ni	23.61	22.4	(2)

(1) Mittel aus 10 Ansätzen; Streuung ca. 0.6% abs.

(2) Mittel aus 10 Ansätzen; Streuung ca. 1% abs.
Die höheren Werte wurden nach Aufschluss mit $KHSO_4$ erhalten. Die Bestimmung erfolgte komplexometrisch.

'$CsNiF_4$'	%F	ber. 28.4	gef. 27.4	(1)
	%Ni	21.94	21.4	(2)

(1) Nach Seel

(2) Komplexometrisch

Die Beobachtung der Gewichtsänderung bei vier Proben ergab eine mittlere Zusammensetzung von $CsNiF_{3.966}$ mit einer Streuung im F-Wert von ca. 1%.

Die jodometrische Bestimmung des Oxydationsgrades von Ni in '$CsNiF_4$' ergab etwa 14.3% Ni^{3+}. Dieser tiefe Wert wird auf die Reaktion der Probe auch mit Wasser zurückgeführt (Aehnliches wurde bereits woanders bei entsprechenden Ni-Verbindungen festgestellt [166]). Unter Zunutzemachung allein dieser Redoxreaktion

$$2\ 'CsNiF_4' + H_2O \rightarrow 2\ CsNiF_3 + 2HF + \frac{1}{2}O_2$$

wurde in einer Töpler-Apparatur die entwickelte Sauerstoffmenge gemessen. Danach ergab sich ein Gehalt von

$$Ni^{3+} = 20\% \pm 0.5\%abs. \quad (=93.4\% \text{ des Gesamt-Ni})$$

(Herrn Dr. W. Petz sei an dieser Stelle für die Durchführung der Analyse gedankt)

7. Ausgangsprodukte für Hochdruckuntersuchungen

Im folgenden wird die Zusammensetzung der Proben vor dem Druckversuch angegeben, soweit es sich nicht um bereits aufgeführte Verbindungen handelt.

K_2LiAlF_6	%F	ber.	50.41	gef. 50.5
Tl_2LiAlF_6			20.48	19.9
Tl_2LiGaF_6			19.06	18.3
Tl_2LiCrF_6			19.60	19.3
$Tl_2Li\ VF_6$			19.65	19.0
Cs_2LiFeF_6	%F	ber.	25.76	gef. 25.2 (1)

(1) = Gemisch von undefinierten Verbindungen, die sich beim Versuch der Darstellung von Cs_2LiFeF_6 durch Tempern der binären Fluoride ergaben.

8. Hexacyanoferrate $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ und Fluoride Cs_2AFeF_6

$Cs_2Li[Fe(CN)_6]$	%Fe	ber.	11.35	gef. 11.5 (1)
$Cs_2Na[Fe(CN)_6]$	%Fe		11.18	11.3 (2)
	%Cs		53.50	54.3
$Cs_2K\ [Fe(CN)_6]$	%Fe		10.81	10.9 (1)
$Cs_2Rb[Fe(CN)_6]$	%Fe		9.92	10.0 (1)

Beobachtete Gewichtsänderung bei der Reaktion

$$Cs_2A[Fe(CN)_6] \xrightarrow{-F_2} Cs_2AFeF_6$$

A=	eingesetzt	erhalten	erwartet	Abweichung	Temp.
Li	1.3691 g	1.2388	1.2430	0.3%	400° C
Na	0.5010	0.4594	0.4589	0.1%	300
K	.2731	.2552	.2509	1.5%	250 (3)
Rb	.2008	.1861	.1859	0.1%	300

Cs_2NaFeF_6 %F ber. 24.84 gef. 23.9 (4)

(1) Mittels Röntgenfluoreszenz (Eichung mit $K_3[Fe(CN)_6]$)
(2) Nach Abrauchen mit H_2SO_4 komplexometrisch
(3) Wurde bei der Rückwaage laufend schwerer, da offen gewogen
(4) Stark voneinander abweichende Ergebnisse (22.1/25.7%)

III Auswertung und Indizierung von Röntgenpulveraufnahmen

In den folgenden Tabellen wird die Auswertung der Röntgenpulveraufnahmen von neuhergestellten und im Text beschriebenen Verbindungen aufgeführt.

Die Aufnahmen erfolgten mit Ni-gefilterter Cu-Kα-Strahlung. Benutzt wurde in den meisten Fällen ein selbstregistrierendes Diffraktometer (Siemens oder Philipps). Wenn nur wenig Substanz zur Verfügung stand oder diese luft- oder feuchtigkeitsempfindlich war, wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen nach der Straumanis Technik angefertigt. Hierbei wurden Filmschrumpfung, $\alpha_1 \alpha_2$- und Hadding-Korrektur berücksichtigt. Vermessen wurden die Schwärzungsmaxima mit Hilfe eines Ablesegerätes. Debye-Aufnahmen sind durch DS gekennzeichnet. Bei Diffraktometeraufnahmen erfolgte die Vermessung der Linienlage in halber Peakhöhe. Waren sie durch ein Gold- oder Kupferpräparat geeicht worden, wird dies durch * angezeigt.

Die Indizierung sowie die Aufstellung der Tabellen erfolgte mit einem selbstgeschriebenen Rechenprogramm. Aufgeführt werden im einzelnen:

Die relative Linienintensität INT. Diese wird angegeben entweder durch die Spitzenhöhe bezogen auf die höchste Spitze= 100 oder durch die Angabe sst= sehr stark (entspricht rel. Spitzenhöhe oder Schwärzungsintensität etwa 80-100), st= stark (60-80), m= mittel (30-60), s= schwach (10-30) und ss= sehr schwach (<10).

Die beobachteten und berechneten Netzebenenabstände DOB und DCA auf vier Nachkommastellen. Um die Lesbarkeit der d-Wert-Tabellen zu erleichtern, hier noch die Zuordnung zwischen Netzebenenabstand d [Å^{-1}] und Beugungswinkel 2 ϑ^{o} für die benutzte Cu Kα-Strahlung:

d → 2ϑ				2ϑ → d			
6.00 →	14.76	2.00 →	45.34	15.00 →	5.91	45.00 →	2.01
5.00	17.74	1.80	50.72	20.00	4.44	40.00	1.82
4.00	22.22	1.70	53.93	25.00	3.56	55.00	1.67
3.00	29.78	1.60	57.61	30.00	2.98	60.00	1.54
2.50	35.92	1.45	64.23	35.00	2.56	65.00	1.43
2.25	40.07	1.35	69.65	40.00	2.25	70.00	1.34

Die den Reflexen zugeordneten h k l -Tripel. Eine Zuordnung erfolgte nur dann; wenn $|\sin^2\vartheta_{ob} - \sin^2\vartheta_{ca}| \leq .0005$. Wo dies nicht eingehalten wurde, wird der Reflex entweder als nicht indiziert geführt oder die größere Abweichung durch O vor dem betreffenden Reflex markiert.

1. Kryolithe und kubische Elpasolithe

* K_3CrF_6 tetrag.
a=6.06$_1$ c= 8.61$_4$ Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
23	4.9690	4.9571	1	0	1
10	4.3011	4.3075	0	0	2
10	4.2724	4.2858	1	1	0
ss	3.3584	3.3549	β2	0	0
100	3.0278	3.0305	2	0	0
14	2.4655	2.4768	0 2	0	2
41	2.1521	2.1538	0	0	4
55	2.1390	2.1429	2	2	0
ss	1.9657	1.9670	3	0	1
ss	1.9126	1.9167	0 3	1	0
14	1.7579	1.7556	2	0	4
19	1.7488	1.7511	3	1	2
10	1.6469	1.6499	0 3	2	1
10	1.5175	1.5191	2	2	4
10	1.5142	1.5153	4	0	0
33	1.4491	1.4491	4	1	1
ss	1.3541	1.3553	4	2	0

K_3CrF_6 HT
a= 8.70$_5$ Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
10	5.0935	5.0258 •	1	1	1
10	4.3766	4.3825	2	0	0
100	3.0893	3.0777	2	2	0
15	2.5156	2.5129	2	2	2
90	2.1799	2.1763	4	0	0
8	1.9481	1.9465	4	2	0
90	1.7760	1.7769	4	2	2
15	1.6746	1.6753	3	3	3
	1.6746	1.6753	5	1	1
55	1.5376	1.5338	4	4	0
6	1.4691	1.4714 •	5	3	1

* Rb_3CrF_6 orhomb.
18.12,6.23,18.75 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
12	3.4689	3.4815	2	1	4
ss	3.2526	3.2575	4	0	4
ss	3.2045	3.1833	3	1	4
	3.1556	3.1633	5	1	3
100	3.1556	3.1608	4	1	3
	3.1556	3.1426	5	1	0
	3.1253	3.1250	0	0	6
55	3.1253	3.1150	0	2	0
	3.1253	3.1326	5	1	0
	3.1040	3.1250	0	0	6
55	3.1040	3.1150	0	2	0
	3.1040	3.0897	5	1	1
12	2.9904	2.9711	5	1	2
	2.6564	2.6493	2	1	6
ss	2.6564	2.6046	2	2	4
	2.6564	2.6052	3	2	2
	2.5686	2.5682	1	2	4
ss	2.5686	2.5723	4	1	6
	2.5686	2.5667	4	2	0
	2.5679	2.5682	1	2	4
15	2.5679	2.5723	4	0	6
	2.5679	2.5667	4	2	0
	2.5231	2.5353	3	1	6
ss	2.5231	2.5113	3	2	5
12	2.4629				
	2.3476	2.3438	0		8
5	2.3476	2.3438	5	2	1
	2.3476	2.3410	6	1	4
10	2.3117	2.3165	2	2	5
	2.3117	2.3163	7	1	2
20	2.2561	2.2513	4	2	4
	2.2033	2.2062	6	2	6
40	2.2033	2.2047	5	2	3
	2.2033	2.2005	6	1	5
	2.2033	2.2017	8	0	2
10	2.1472	2.1435	2	2	8
	2.1472	2.1534	6	2	1
10	2.0822	2.0816	4	0	8
	2.0822	2.0758	6	1	2
ss	2.0035	1.9988	5	2	5
	1.8296	1.8341	2	2	9
	1.8296	1.8325	7	2	4
10	1.8296	1.8339	8	0	6
	1.8296	1.8319	8	2	0
	1.8296	1.8317	7	1	5
	1.8112	1.8076	1	3	5
	1.8112	1.8113	3	3	4
10	1.8112	1.8110	4	1	9
	1.8112	1.8071	4	3	3
	1.8112	1.8120	10		0
	1.8025	1.8018	5	3	0
	1.7725	1.7717	5	2	7
25	1.7725	1.7694	5	3	2
	1.7725	1.7748	6	1	7
	1.7725	1.7734	9	1	4
	1.7344	1.7325	4	0	10
	1.7344	1.7308	4	2	8
ss	1.7344	1.7347	5	1	9
	1.7344	1.7313	5	3	3
	1.7344	1.7376	7	0	5
	1.7344	1.7325	10	1	1
	1.7045	1.7004	2	2	9
ss	1.7045	1.7041	6	3	1
	1.7045	1.7062	9	2	4
	1.7045	1.7060	9	1	5
	1.6825	1.6818	5	3	4
	1.6825	1.6853	6	2	7
ss	1.6825	1.6833	6	3	2
	1.6825	1.6791	7	2	6
	1.6825	1.6841	9	0	1
	1.6645	1.6647	3	2	9
	1.6645	1.6628	3	3	6
ss	1.6645	1.6653	5	0	10
	1.6645	1.6638	5	2	7
	1.6645	1.6665	8	1	7
	1.6645	1.6640	9	2	2
	1.6297	1.6287	8	0	8
10	1.6297	1.6322	9	2	3
	1.6297	1.6312	10	1	4
	1.5787	1.5758	8	1	6
25	1.5787	1.5804	8	2	6
	1.5787	1.5783	10	1	3
	1.5516	1.5543	0	3	8
ss	1.5516	1.5525	3	2	10
	1.3982	1.3966	0	2	12
	1.3982	1.3992	3	4	5
	1.3982	1.3989	0	3	9
ss	1.3982	1.3982	5	1	12
	1.3982	1.3970	10	1	8
	1.3982	1.4002	10	2	6

* Rb_2NaCrF_6
a= 8.42$_0$ Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
11	4.8478	4.8613	1	1	1
5	4.1946	4.2100	0	0	2
4	3.2927	3.2961 β	2	2	0
100	2.9785	2.9769	2	2	0
ss	2.5376	2.5387	3	1	1
40	2.4320	2.4306	2	2	2
30	2.1057	2.1050	4	0	0
ss	1.8835	1.8828	4	2	0
18	1.7181	1.7187	4	2	2
ss	1.6208	1.6204	3	3	3
	1.6208	1.6204	5	1	1
11	1.4890	1.4885	4	4	0
ss	1.4034	1.4033	4	4	2
	1.4034	1.4034	6	0	0
6	1.3327	1.3313 β	6	2	0
ss	1.2692	1.2694	6	2	2

2. Hexagonale Elpasolithe vom Cs_2NaCrF_6-Typ

* Rb_2LiAlF_6

a=5.79$_7$ c= 28.03 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
ss	4.0916	4.0811	1	[illegible]	4
40	3.7369	3.7197	[illegible]	1	5
ss	3.4334				
ss	3.2045		β 1	1	0
ss	3.1264	3.1144	0	0	7
	3.1264	3.1305	1	[illegible]	7
100	2.8956	2.8985	1	1	0
40	2.8693	2.8742	0	1	8
ss	2.7048	2.7684	1	1	3
ss	2.5342				
ss	2.4994	2.5002	0	2	1
30	2.4642	2.4630	1	1	6
	2.4682	2.4709	2	0	2
60	2.3371	2.3358	0	0	12
70	2.2880	2.2910	2	0	5
60	2.1260	2.1268	0	2	7
	2.1260	2.1218	1	1	9
15	2.0407	2.0405	[illegible]		8
ss	1.9807	1.9812	1	0	13
ss	1.8798	1.8804	1	2	2
10	1.8690	1.8687	0	0	15
	1.8690	1.8697	0	2	10
15	1.8190	1.8188	1	1	12
15	1.7979	1.7973	1	2	5
15	1.7145	1.7147	2	1	7
25	1.6726	1.6734	0	3	0
	1.6726	1.6734	3	0	0
40	1.6698	1.6685	1	2	3
55	1.6359	1.6356	0	2	13
15	1.5708	1.5706	1	1	15
	1.5708	1.5713	2	1	10
10	1.5664	1.5665	0	1	17
	1.5664	1.5652	2	0	14
ss	1.4746	1.4741	0	3	9
	1.4746	1.4741	3	[illegible]	9
30	1.4495	1.4493	2	2	0
ss	1.4252	1.4245	2	1	13
ss	1.4163	1.4154	1	0	19
ss	1.3862	1.3856	3	1	2
10	1.3789	1.3773	0 1	2	14
	1.3789	1.3781	2	0	17
ss	1.3725	1.3718	1 1	1	14
10	1.3515	1.3499	0 0	1	20
	1.3515	1.3513	3	1	5
25	1.3166	1.3152	1	3	7
15	1.2948	1.2940	3	1	8
15	1.2727	1.2719	0	2	19
ss	1.2508	1.2501	0	4	2
30	1.2376	1.2315	0 2	2	12
ss	1.2257	1.2248	0 0	4	5
ss	1.1984	1.1976	4	0	7
ss	1.1825	1.1816	0 0	4	8
ss	1.1290	1.1282	0 2	3	5
ss	1.1077	1.1069	0 3	2	7
10	1.0966	1.0955	1	4	0
	1.0966	1.0955	4	1	0
10	1.0646	1.0638	0 3	1	17
	1.0646	1.0633	0 3	[illegible]	10

* Rb_2LiCrF_6

a=5.86$_3$ c=28.61 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
ss	5.0333	4.9994	1	0	1
ss	4.7958	4.7683	0	0	6
	4.7956	4.7450	0	1	2
10	4.1396	4.1403	1	[illegible]	4
35	3.8047	3.7979	0	1	5
ss	3.5011				
ss	3.2573		β 1	1	0
50	3.1886	3.1789	0	0	7
	3.1886	3.1838	1	0	7
85	3.1567				
100	2.9317	2.9238	0	1	8
	2.9317	2.9315	1	1	0
10	2.5721				
10	2.5300	2.5298	0	2	1
15	2.5007	2.4973	1	1	6
	2.5007	2.4947	2	0	2
15	2.3866	2.3842	0	0	12
50	2.3220	2.3206	2	[illegible]	5
10	2.2378				
15	2.2178				
50	2.1580	2.1566	0	2	7
	2.1580	2.1550	1	1	9
10	2.0722	2.0702	2	0	8
ss	2.0183	2.0193	1	[illegible]	13
15	1.8990	1.8989	0	2	10
15	1.8173	1.8195	1	2	5
	1.8173	1.8167	2	0	11
10	1.7390	1.7372	2	1	7
25	1.6925	1.6925	0	3	0
	1.6925	1.6910	1	2	8
	1.6925	1.6925	3	0	0
10	1.5956	1.5950	0	3	6
	1.5956	1.5950	3	0	6
15	1.4068	1.4058	2	2	0
10	1.4008	1.4011	2	2	6
	1.4008	1.4015	3	1	2
ss	1.3314	1.3314	1	3	7
	1.3314	1.3311		2	9

* Rb_2LiGaF_6

a=5.86$_2$ c=28.59 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
ss	4.9967	4.9985	1	0	1
20	4.7626	4.7650	[illegible]	[illegible]	6
	4.7626	4.7939	0	1	2
20	4.1425	4.1389	1	0	4
35	3.7939	3.7963	0	1	5
ss	3.4636				
ss	3.2491		β 1	1	0
30	3.1787	3.1767	0	[illegible]	7
	3.1787	3.1823	1	0	7
25	3.1545				
15	3.1146				
100	2.9270	2.9223	0	1	8
	2.9270	2.9310	1	1	0
ss	2.5672				
ss	2.5314	2.5284	0	2	1
15	2.4967	2.4911	1	[illegible]	1[illegible]
	2.4967	2.4965	1	1	6
	2.4967	2.4992	[illegible]	[illegible]	2
ss	2.3823	2.3825	0	0	12
45	2.3208	2.3200	2	[illegible]	5
ss	2.2891				
ss	2.2621				
10	2.2028				
75	2.1555	2.1559	0	2	7
	2.1555	2.1542	1	1	9
35	2.0686	2.0694	2	0	8
ss	2.0166	2.0180	1	0	13
15	1.8968	1.8946	0	1	14
	1.8968	1.8982	0	2	10
ss	1.8503	1.8488	1	1	12
	1.8508	1.8532	2	1	4
15	1.8183	1.8191	1	2	5
	1.8183	1.8160	2	0	11
ss	1.7368	1.7367	2	1	7
30	1.6919	1.6922	0	3	0
	1.6919	1.6905	1	2	8
	1.6919	1.6922	3	0	0
ss	1.6606	1.6621	1	2	13
20	1.5923	1.5911	2	0	14
	1.5923	1.5932	2	1	10
ss	1.4944	1.4935	0	3	9
	1.4944	1.4935	3	0	9
30	1.4656	1.4655	2	2	0
ss	1.4453	1.4458	2	1	13
ss	1.4419	1.4427	1	[illegible]	19
10	1.3973	1.3965	1	1	14
	1.3973	1.3984	1	2	14
ss	1.3671	1.3672	3	1	[illegible]
ss	1.3313	1.3311	1	3	7
	1.3313	1.3307	[illegible]	[illegible]	9
ss	1.3094	1.3100	3	1	8
ss	1.2936	1.2944	[illegible]	2	14
ss	1.2643	1.2642	[illegible]	4	2
	1.2643	1.2647	1	2	17
10	1.2475	1.2483	2	2	10
10	1.2330	1.2330	[illegible]	4	5
ss	1.2126	1.2120	4	0	7

* Rb_2LiVF_6

a=5.89, c=28.84 Å

INT	OBS	CALC	H	K	L
10	5.0475	5.0238	1	0	1
10	4.9225				
ss	4.8035	4.8067	0	0	6
	4.8035	4.8096	0	1	2
ss	4.1547	4.1646	1	0	4
30	3.8224	3.8214	0	1	5
ss	3.2596		β 1	1	0
35	3.2147	3.2044	0	0	8
	3.2147	3.2053	1	0	7
ss	3.1125				
10	3.0109				
100	2.9440	2.9442	0	1	8
	2.9440	2.9455	1	1	0
ss	2.7715				
10	2.5800				
ss	2.5411	2.5410	0	2	1
	2.5108	2.5106	1	0	10
20	2.5108	2.5115	1	1	6
	2.5108	2.5119	2	0	2
ss	2.4616				
15	2.4013	2.4033	0	0	12
	2.4013	2.4048	0	2	4
65	2.3336	2.3319	0	1	11
	2.3336	2.3329	2	0	5
60	2.1689	2.1688	0	2	7
	2.1689	2.1686	1	1	9
10	2.1317				
15	2.0822	2.0823	2	0	8
ss	2.0329	2.0344	1	0	13
	1.9236	1.9227	0	0	15
ss	1.9236	1.9240	2	1	1
	1.9094	1.9102	0	1	14
35	1.9099	1.9107	0	2	10
	1.9099	1.9113	1	2	2
ss	1.8632	1.8621	1	1	12
	1.8632	1.8628	2	1	4
20	1.8291	1.8288	1	2	5
	1.8291	1.8283	2	0	11
10	1.7471	1.7465	2	1	7
	1.7001	1.7006	0	3	0
35	1.7001	1.6995	1	0	16
	1.7001	1.7003	1	2	8
	1.7001	1.7006	3	0	0
	1.6743	1.6740	0	2	13
ss	1.6743	1.6746	0	3	3
	1.6743	1.6746	3	0	3
ss	1.6096	1.6098	0	1	17
	1.6096	1.6100	1	1	15
	1.6027	1.6022	0	0	18
	1.6027	1.6032	0	4	6
15	1.6027	1.6027	2	0	14
	1.6027	1.6030	2	1	10
	1.6027	1.6032	3	0	6
ss	1.5076				
40	1.4725	1.4721	0	2	16
	1.4725	1.4728	2	2	0
	1.4558	1.4549	1	0	19
ss	1.4558	1.4554	2	1	13
	1.4558	1.4558	2	2	3
	1.4088	1.4075	1	1	18
10	1.4088	1.4078	1	2	14
	1.4088	1.4081	2	2	6
	1.4088	1.4082	3	1	2
	1.3888	1.3876	0	1	20
ss	1.3884	1.3882	0	4	12
	1.3884	1.3885	1	3	4
	1.3884	1.3882	3	0	12
ss	1.3751	1.3742	3	1	5
	1.3386	1.3383	1	3	7
10	1.3386	1.3382	2	2	9
ss	1.3184	1.3171	3	1	8
ss	1.3046	1.3044	0	2	19
10	1.2569	1.2557	0 2	2	12
	1.2569	1.2559	0 4	0	4
ss	1.2462	1.2454	0	4	5
	1.2462	1.2452	0 3	1	11
ss	1.2194	1.2184	0 4	0	7
ss	1.2023	1.2024	0	4	8
ss	1.1936	1.1930	1	3	13
	1.1936	1.1927	0 6	1	19
ss	1.1674	1.1666	0 2	3	2
	1.1674	1.1665	0 4	0	10
ss	1.1489				
ss	1.1267	1.1259	0 3	2	7
	1.1130	1.1130	1	3	16
15	1.1130	1.1133	1	4	0
	1.1130	1.1132	2	3	8
	1.1130	1.1133	4	1	0
	1.0850	1.0844	0	4	14
	1.0850	1.0846	1	4	6
ss	1.0850	1.0843	0 2	2	18
	1.0850	1.0845	3	2	10
	1.0850	1.0846	4	1	6

* Rb_2LiFeF_6

a=5.88$_9$ c=28.75 Å

INT	OBS	CALC	H	K	L
10	5.0135	5.0216	1	0	1
ss	4.8010	4.7917	0		6
	4.8010	4.8065	0	1	2
10	4.1539	4.1593	1	0	4
25	3.8079	3.8155	0	1	5
ss	3.2596		β 1	1	0
25	3.2000	3.1964	0	0	9
	3.2000	3.1988	1	0	7
ss	3.1534				
100	2.9449	2.9377	0	1	8
	2.9449	2.9445	1	1	0
ss	2.8139	2.8146	1	1	3
ss	2.5786				
ss	2.5411	2.5400	0	2	1
	2.5102	2.5045	1	0	10
10	2.5102	2.5087	1	1	6
	2.5102	2.5108	2	0	2
25	2.3952	2.3958	0	0	12
60	2.3301	2.3260	0	1	11
	2.3301	2.3311	2	0	5
15	2.2178				
75	2.1649	2.1664	0	2	7
	2.1649	2.1651	1	1	9
10	2.0813	2.0797	2		8
ss	2.0303	2.0290	1	0	13
15	1.9054	1.9049	0	1	14
	1.9054	1.9077	0	2	10
ss	1.8597	1.8584	1	1	12
	1.8597	1.8618	2	1	4
ss	1.8285	1.8277	1	2	5
ss	1.7464	1.7450	2	1	7
	1.6995	1.7000	0	3	0
25	1.6995	1.6987	1	2	8
	1.6995	1.7000	3	0	0
ss	1.6746	1.6739	0	3	3
	1.6746	1.6739	3	0	3
ss	1.6066	1.6052	0	1	17
	1.6066	1.6063	1	1	15
	1.6012	1.6022	0	3	6
10	1.6012	1.6011	2	1	10
	1.6012	1.6022	3	0	6
55	1.4725	1.4723	2	2	0
ss	1.4523	1.4531	2	1	13
ss	1.4063	1.4055	1	2	14
	1.4063	1.4073	2	2	6
ss	1.3372	1.3374	1	3	7
	1.3372	1.3371	2	2	9
10	1.3160	1.3162	3	1	4
ss	1.3015	1.3013	0	2	19
10	1.2443	1.2448	0	4	5

* Cs_2NaAlF_6

a=6.16$_6$ c=29.78 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
ss	5.2522	5.2561	1	0	1
10	5.0163	5.0265	0	1	2
50	3.9689	3.9759	0	1	5
ss	3.4050		β 1	1	0
70	3.3264	3.3274	1	0	7
ss	3.1567				
100	3.0778	3.0830	1	1	0
35	3.0613	3.0537	0	1	8
ss	2.6564	2.6593	0	2	1
20	2.6247	2.6189	1	1	6
	2.6247	2.6280	2	0	2
ss	2.5736				
ss	2.5088	2.5132	0	2	4
15	2.4800	2.4817	0	0	12
40	2.4327	2.4364	2	0	5
60	2.2604	2.2615	0	2	7
	2.2604	2.2556	1	1	9
15	2.1694	2.1696	2	0	8
10	2.1048	2.1052	1	0	13
10	2.0001	2.0000	1	2	2
ss	1.9885	1.9853	0	0	15
	1.9885	1.9880	0	2	10
ss	1.9770	1.9761	0	1	14
10	1.9325	1.9332	1	1	12
10	1.9114	1.9115	1	2	5
20	1.8234	1.8235	2	1	7
25	1.7786	1.7800	0	3	0
	1.7786	1.7800	3	0	0
15	1.6701	1.6692	1	1	15
	1.6701	1.6707	2	1	10
25	1.5410	1.5415	2	2	0
ss	1.5154	1.5144	2	1	13
ss	1.5034	1.5039	1	0	19
ss	1.4656	1.4647	2	0	17
ss	1.4365	1.4373	3	1	5
15	1.3994	1.3987	1	3	7

DS Cs_2NaCoF_6

a=6.23$_4$ c=30.20 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
ss	4.0437	4.0252	0	1	5
ss	3.3721	3.3703	1	0	7
sst	3.1061	3.0937	0	1	8
	3.1061	3.1170	1	1	0
ss	2.6495	2.6500	1	1	6
	2.6495	2.6573	2	0	2
s	2.5170	2.5167	0	0	12
st	2.4610	2.4645	2	0	5
st	2.2869	2.2884	0	2	7
	2.2869	2.2837	1	1	9
m	2.1951	2.1958	2	0	8
ss	2.1337	2.1339	1	0	13
s	2.0039	2.0032	2	1	14
ss	1.9597	1.9581	1	1	12
ss	1.9313	1.9352	1	2	5
m	1.8473	1.8446	2	1	7
st	1.7992	1.7996	0	3	0
	1.7992	1.7996	3	0	0
st	1.6928	1.6946	0	3	6
	1.6928	1.6912	1	1	15
	1.6928	1.6908	2	1	10
	1.6928	1.6946	3	0	6
st	1.5600	1.5585	2	2	0
ss	1.5328	1.5331	2	1	13
m	1.4847	1.4840	2	0	17

* Cs_2NaCrF_6

a=6.23$_1$ c=30.24 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
ss	5.2990	5.3123	1	0	1
26	4.0149	4.0265	0	1	5
ss	3.4452		β 1	1	0
39	3.3684	3.3600	0	0	9
	3.3684	3.3724	1	0	7
44	3.2820				
100	3.1093	3.1155	1	1	0
13	2.6819	2.6874	0	2	1
23	2.6430	2.6501	1	1	6
ss	2.5190	2.5200	0	0	12
36	2.4597	2.4640	2	0	5
ss	2.3197				
32	2.2857	2.2884	0	2	7
	2.2857	2.2845	1	1	9
12	2.1951	2.1961	2	0	8
ss	2.1351	2.1361	1	0	13
ss	2.0161	2.0160	0	0	15
	2.0161	2.0132	0	2	10
16	2.0056	2.0053	0	1	14
ss	1.9577	1.9593		1	12
12	1.9309	1.9326	1	2	5
ss	1.9016				
20	1.8434	1.8444	2	1	7
28	1.7966	1.7987	0	3	0
	1.7966	1.7950	1	2	8
	1.7966	1.7987	3	0	0
18	1.6917	1.6926	1	1	15
	1.6917	1.6909	2	1	10
17	1.5581	1.5578	2	2	0
12	1.4845	1.4851	2	0	17
11	1.4150	1.4142	1	3	7
ss	1.3916	1.3915	3	1	8
ss	1.3718	1.3708	0	2	19

* Cs_2NaGaF_6

a=6.22$_3$ c=30.19 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
ss	5.3021	5.3054	1	0	1
ss	5.0418	5.0417	0	0	6
	5.0418	5.0755	0	1	2
ss	4.3744	4.3859	1	0	4
30	4.0077	4.0307	0	1	5
ss	3.4425		β 1	1	0
60	3.3572	3.3544	0	0	9
	3.3572	3.3673	1	0	7
100	3.1051	3.1115	1	1	0
40	3.0988	3.0112	0	1	8
ss	2.9659	2.9727	1	1	3
ss	2.6850	2.6840	0	2	1
10	2.6526	2.6464	1	1	6
	2.6526	2.6527	2	0	2
10	2.6314	2.6339	1	0	10
ss	2.5650				
20	2.5156	2.5158	0	0	12
40	2.4597	2.4607	2	1	5
55	2.2863	2.2853	0	2	7
35	2.1920	2.1930	2	0	8
ss	2.1322	2.1327	1	0	13
15	2.0102	2.0127	0	0	15
	2.0102	2.0103	0	2	10
ss	1.9573	1.9563	1	1	12
15	1.9302	1.9301	1	2	5
30	1.8427	1.8419	2	1	7
45	1.7972	1.7964	0	3	0
	1.7972	1.7964	3	0	0
ss	1.7595	1.7597	0	2	13
20	1.6908	1.6918	0	3	6
	1.6908	1.6899	1	1	15
	1.6908	1.6918	3	0	6
40	1.6831	1.6837	2	0	14
ss	1.5845	1.5836	0	3	9
	1.5845	1.5836	3	0	9
40	1.5563	1.5558	2	2	0
20	1.4131	1.4123	1	3	7

* Cs_2NaVF_6

a=6.26$_5$ c=30.49 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
ss	5.3466	5.3417	1		1
ss	5.1227	5.0417	0	0	6
	5.1227	5.1116	0	1	2
30	4.0419	4.0335	0	1	5
40	3.3872	3.3878	0	0	9
	3.3872	3.3868	1	0	7
ss	3.3228				
100	3.1350	3.1325	1	1	0
ss	2.7023	2.7022	0	2	1
ss	2.6671	2.6666	1	1	6
	2.6671	2.6709	2	0	2
ss	2.6526	2.6581	1	0	10
45	2.5404	2.5408	0	0	12
50	2.4750	2.4786	2		5
65	2.3003	2.3027	0	2	7
	2.3003	2.3000	1	1	9
20	2.2105	2.2101	2	0	8
ss	2.1500	2.1529	1	0	13
15	2.0294	2.0327	0	0	15
	2.0294	2.0267	0	2	10
	2.0294	2.0324	1	2	2
25	2.0195	2.0211	0	1	14
ss	1.9725	1.9733	1	1	12
35	1.9430	1.9437	1	2	5
15	1.8554	1.8554	2	1	7
25	1.8079	1.8086	0	3	0
	1.8079	1.8059	1	2	8
	1.8079	1.8086	3	0	0
	1.8049	1.8059	1	2	8
ss	1.7735	1.7742	1	2	13
25	1.7009	1.7029	0	1	17
ss	1.7009	1.7016	2	1	10
	1.6345				
ss	1.5954	1.5954	0	3	9
	1.5954	1.5954	3	0	9
25	1.5660	1.5663	2	2	0
ss	1.5434	1.5438	2	1	13
15	1.4920	1.4930	1	2	14
ss	1.4725	1.4734	0	3	12
	1.4725	1.4734	3	0	12
10	1.4217	1.4223	1	3	7
	1.4217	1.4217	2	2	9
ss	1.3992	1.3997	3	1	8
ss	1.3805	1.3812	0	2	19
ss	1.3500	1.3500	1	2	17
	1.3500	1.3494	1	3	10
ss	1.3328	1.3333	2	2	12
ss	1.3242	1.3241	0	4	5
ss	1.2946	1.2951	4	0	7
ss	1.2701	1.2704	0	0	24
ss	1.2667	1.2665	1	3	13
ss	1.2376	1.2380	3	1	14
ss	1.2201	1.2196	2	3	5
ss	1.1971	1.1968	3	2	7
10	1.1840	1.1840	1	4	0
	1.1840	1.1840	4	1	0
ss	1.1814	1.1810	1	3	16
ss	1.0232	1.0231	1	4	15
	1.0232	1.0228	3	3	6
	1.0232	1.0231	4	1	15
	1.0232	1.0230	4	2	2

* Cs_2NaFeF_6

a=6.26$_7$ c=30.48 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
ss	5.3562	5.3433	1	0	1
ss	5.1257	5.0400	0	0	6
	5.1257	5.1128	0	1	2
ss	4.4504	4.4207	1	0	4
40	4.0583	4.0536	0	1	5
ss	3.4689		β 1	1	0
50	3.3999	3.3467	0		9
	3.3999	3.3963	1	0	7
ss	3.3143				
100	3.1339	3.1335	1	1	
ss	2.7063	2.7030	0	2	1
10	2.6718	2.6670	1	1	6
	2.6718	2.6717			2
ss	2.5601	2.5564	0	2	4
30	2.5390	2.5400	0	0	12
30	2.4807	2.4791	2		5
ss	2.3775				
50	2.3037	2.3010	0	2	7
	2.3037	2.3000	1	1	9
15	2.2030	2.2103	0	0	8
10	2.1541	2.1524	1	0	13
15	2.0273	2.0268	0	2	10
10	1.9729	1.9732	1	1	12
10	1.9450	1.9442	1	2	5
20	1.8557	1.8557	2	1	7
40	1.8079	1.8091	0	3	0
	1.8079	1.8062	1	2	8
	1.8079	1.8091	3		0
ss	1.7757	1.7741		2	13
20	1.7036	1.7025	0	1	17
	1.7036	1.7043	0	3	6
	1.7036	1.7049	1	1	15
	1.7036	1.7018	2	1	10
	1.7036	1.7043	3		6
ss	1.5971	1.5957	0	3	9
	1.5971	1.5957	3		9
25	1.5672	1.5668	2	2	0
10	1.5434	1.5439	2	1	13
20	1.4920	1.4930	1	2	14
ss	1.4735	1.4736	0	3	12
	1.4735	1.4736	3	0	12
ss	1.4611	1.4614	3	1	5
ss	1.4231	1.4227	1	3	7
	1.4231	1.4220	2	2	9
ss	1.4006	1.4000	3	1	8
ss	1.3807	1.3810	0	2	19
ss	1.3518	1.3512	0	3	15
	1.3518	1.3515	0	4	2
	1.3518	1.3512	3	0	15
ss	1.3342	1.3335	2	2	12
ss	1.2960	1.2954	4	0	7
ss	1.2787	1.2782	0	4	8

3. Hexagonale Elpasolithe vom Cs_2LiGaF_6-Typ

* Cs_2LiAlF_6 a=6.20$_4$ c=4.99$_0$ Å							* Cs_2LiCrF_6 a=6.24$_8$ c=5.10$_6$ Å							* Cs_2LiGaF_6 a=6.24$_9$ c=5.08$_6$ Å						
INT	DOB	DCA		H	K	L	INT	DOB	DCA		H	K	L	INT	DOB	DCA		H	K	L
ss	5.3788	5.3728		1	0	0	ss	5.4279	5.4109		1	0	0	ss	5.0993	5.0860		0	0	1
ss	4.0401	4.0518	β	1	0	1	ss	4.1159	4.1148	β	1	0	1	ss	4.1140	4.1089	β	1	0	1
100	3.6523	3.6563		1	0	1	100	3.7154	3.7136		1	0	1	100	3.7108	3.7062		1	0	1
19	3.4930						ss	3.5857						12	3.5876					
ss	3.3898						ss	3.4898						ss	3.4769	3.4720	β	1	1	0
19	3.1436						80	3.1264	3.1240		1	1	0	ss	3.3119					
80	3.1019	3.1020		1	1	0	14	2.7055	2.7055		2	0	0	83	3.1285	3.1245		1	1	0
31	2.6850	2.6864		2	0	0	ss	2.6480	2.6480	β	2	0	1	9	2.7111	2.7059		2	0	0
ss	2.6143	2.6196	β	2	0	1	15	2.5509	2.5530		0	0	2	ss	2.6526	2.6623		1	1	1
22	2.4947	2.4950		0	0	2	ss	2.5266						12	2.5453	2.5430		0	0	2
97	2.3624	2.3654		2	0	1	100	2.3909	2.3906		2	0	1	81	2.3884	2.3889		2	0	1
12	2.3382						17	2.3094	2.3089		1	0	2	20	2.3015	2.3016		1	0	2
14	2.2621	2.2629		1	0	2	ss	2.2566						5	2.0473	2.0455		2	1	0
12	2.0311	2.0307		2	1	0	ss	2.0464	2.0451		2	1	0	9	1.9729	1.9723		1	1	2
17	1.9454	1.9442		1	1	2	13	1.9770	1.9768		1	1	2	30	1.8987	1.8977		2	1	1
28	1.8813	1.8809		2	1	1	31	1.8987	1.8985		2	1	1	19	1.8540	1.8531		2	0	2
17	1.8278	1.8282		2	0	2	19	1.8582	1.8568		2	0	2	16	1.8015	1.8039		3	0	0
14	1.7906	1.7909		3	0	0	17	1.8035	1.8036		3	0	0	ss	1.6980	1.6953		0	0	3
ss	1.6859	1.6857		3	0	1	ss	1.7009	1.7020		0	0	3		1.6980	1.7002		3	0	1
10	1.5901	1.5889		1	0	3		1.7009	1.7007		3	0	1	6	1.6182	1.6178		1	0	3
19	1.5757	1.5750		2	1	2	7	1.6237	1.6236		1	0	3	21	1.5928	1.5939		2	1	2
12	1.5514	1.5510		2	2	0	19	1.5959	1.5962		2	1	2	15	1.5633	1.5623			2	0
ss	1.4668	1.4659		1	1	3	ss	1.5612	1.5620		2	2	0	ss	1.4901	1.4901		1	1	3
ss	1.4557	1.4549		3	0	2	17	1.4957	1.4946		1	1	3	ss	1.4706	1.4713		3	0	2
18	1.4287	1.4278		3	1	1	ss	1.4743	1.4731		3	0	2	25	1.4395	1.4396		3	1	1
10	1.4166						24	1.4397	1.4406		2	0	3	ss	1.3313	1.3311		2	2	2
8	1.3185	1.3184		2	2	2		1.4397	1.4398		3	1	1	10	1.3076	1.3075		4	0	1
7	1.2986	1.2981		4	0	1	ss	1.3324	1.3326		2	2	2	7	1.2913	1.2926		3	1	2
							12	1.3068	1.3076		4	0	1	6	1.2070	1.2061		3	2	1
							ss	1.2933	1.2938		3	1	2	9	1.1809	1.1810		4	1	0

4. Pyrochlor

$CsLi_{0.5}Al_{1.5}F_6$

* a= 9.93$_4$ Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
12	5.7499	5.7350	1	1	1
50	3.5161	3.5119	2	2	0
100	2.9971	2.9951	3	1	1
3	2.8675	2.8675	2	2	2
22	2.4853	2.4833	4	0	0
20	2.2786	2.2791	3	3	1
7	2.0260	2.0277	4	2	2
14	1.9115	1.9118	3	3	3
10	1.7551	1.7560	4	4	0
4	1.6788	1.6791	5	3	1
8	1.5709	1.5706	6	2	0
5	1.5142	1.5148	5	3	3

5. Rhomboedrisches $CsNiF_3$ und Zwischenprodukt '$CsNiF_4$'

$CsNiF_3$ (9L-Mod.)

* a=6.14$_9$ c=22.35 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
21	3.8601	3.8549	1	0	4
ss	3.7231	3.7250	0	0	6
62	3.4295	3.4237	0	1	5
100	3.0810	3.0745	1	1	0
11	2.7377	2.7384	1	0	7
ss	2.6457	2.6439	0	2	1
ss	2.5772	2.5899	0	2	0
13	2.4833	2.4833	0	0	9
8	2.4754	2.4740	0	1	8
23	2.4044	2.4036	0	2	4
ss	2.3708	2.3712	1	1	6
41	2.2880	2.2875	2	0	5
9	2.0601	2.0608	1	0	10
8	2.0446	2.0449	0	2	7
ss	2.0010	2.0045	2	1	1
9	1.9275	1.9274	2	0	8
ss	1.8942	1.8936	2	1	4
13	1.8351	1.8353	1	2	5
13	1.7751	1.7751	0	3	0
	1.7751	1.7751	3	0	0
8	1.7092	1.7118	0	2	10
ss	1.7018	1.7027	2	1	7
ss	1.6327	1.6331	1	2	8
15	1.5369	1.5373	2	2	0

DS '$CsNiF_4$' = $Cs_2NiF_6 + CsNi_2F_6$

a=8.94 a=10.13

INT	DOB	DCA		H K L	H K L
s	5.2155	5.1615		1 1 1	
m	4.5383	4.4700	0	2 0 0	
s	3.6479	3.5815	0		2 0 0
sst	3.1810	3.1608	0	2 2 0	
m	3.0737	3.0543	0		3 1 1
st	2.5924	2.5808	0	2 2 2	
st	2.2427	2.2350	0	4 0 0	
m	1.9972	1.9990		4 2 0	
ss	1.9446	1.9495	0		3 3 3
st	1.8251	1.8249		4 2 2	
m	1.7936	1.7907			4 4 0
ss	1.7253	1.7205	0	3 3 3	
m	1.5797	1.5804		4 4 0	
s	1.4875	1.4900	0	4 4 2	
st	1.4122	1.4135		6 2 0	
m	1.3474	1.3478		6 2 2	
s	1.3161	1.3188	0		5 5 3
s	1.2902	1.2904		4 4 4	
st	1.1929	1.1947	0	6 4 2	

6. Hochdruckphasen

K_2LiAlF_6 HP
a= 7.86_5 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
st	4.5521	4.5409	1	1	1
ss	4.2123				
ss	4.1329				
ss	3.9308	3.9325	2	0	0
s	2.9892		K_3AlF_6		
st	2.7824	2.7807	2	2	0
ss	2.4384				
s	2.3732	2.3714	3	1	1
sst	2.2703	2.2704	2	2	2
ss	2.1279				
ss	2.1090		K_3AlF_6		
st	1.9669	1.9663	4	0	0
m	1.6053	1.6054	4	2	2
s	1.5133	1.5136	3	3	3
	1.5133	1.5136	5	1	1
m	1.3903	1.3903	4	4	0
s	1.3295	1.3294	5	3	1
s	1.2437	1.2436	6	2	0
s	1.1858	1.1857	6	2	2
s	1.1348	1.1352	4	4	4
ss	1.1013	1.1013	5	5	1
	1.1013	1.1013	7	1	1

* Rb_2LiVF_6 HP
a= 8.24_8 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
m	4.7703	4.7620	1	1	1
m	4.1291	4.1240	2	0	0
ss	3.2341	3.2289 β	2	2	0
m	3.1633		Rb_3VF_6		
sst	2.9196	2.9161	2	2	0
ss	2.6404				
ss	2.5836				
s	2.4913	2.4869	3	1	1
st	2.3860	2.3810	2	2	2
ss	2.2529				
ss	2.2304				
m	2.0637	2.0620	4	0	0
ss	1.8946	1.8922	3	3	1
s	1.8459	1.8443	4	2	0
s	1.8254				
m	1.6839	1.6836	4	2	2
s	1.5868	1.5873	3	3	3
	1.5868	1.5873	5	1	1
m	1.4592	1.4581	4	4	0
ss	1.3763				
s	1.3049	1.3041	6	2	0
s	1.2440	1.2434	6	2	2
s	1.1915	1.1905	4	4	4

Tl_2LiAlF_6 HP
a=5.86_7 c=28.31_5 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
m	5.0276	5.0011	1	0	1
st	4.8061	4.7823	0	1	2
sst	3.7887	3.7819	0	1	5
sst	3.1666	3.1646	1	0	7
sst	2.9346	2.9335	1	1	0
st	2.9048	2.9042	0	1	8
s	2.5355	2.5303	0	2	1
m	2.5047	2.5005	2	0	2
ss	2.3970	2.3916	0	2	4
st	2.3601	2.3596	0	0	12
st	2.3208	2.3179	2	0	5
st	2.1536	2.1514	0	7	7
m	2.0663	2.0639	2	0	8
m	2.0014	2.0019	1	0	13
s	1.9186	1.9160	2	1	1
m	1.9061	1.9030	1	2	2
m	1.8802	1.8791	0	1	14
st	1.8385	1.8386	1	1	12
m	1.8205	1.8185	1	2	5
st	1.7368	1.7348	2	1	7
st	1.6925	1.6937	0	3	0
	1.6925	1.6937	3	0	0
s	1.6534	1.6536	0	2	13
m	1.5881	1.5874	1	1	15
	1.5881	1.5894	2	1	10
m	1.5846	1.5875 o	1	1	15
m	1.4681	1.4668	2	2	0

Rb_2LiFeF_6 HP
a=5.88_1 c=14.36 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
m	4.8087	4.7867	0	0	3
	4.8087	4.8001	1	0	1
m	4.1693	4.1541	1	0	2
s	3.5928	3.5900	0	0	4
m	3.4930	3.4880	1	0	3
sst	2.9412	2.9343	1	0	4
	2.9412	2.9405	1	1	0
m	2.5075	2.5017	1	0	5
	2.5075	2.5055	1	1	3
	2.5075	2.5074	2	0	1
st	2.3927	2.3933	0	0	6
m	2.2496	2.2482	2	0	3
m	2.0772	2.0771	2	0	4
m	1.9031	1.9029	1	0	7
	1.9031	1.9054	2	0	5
s	1.8600	1.8593	2	1	2
s	1.7906	1.7991 o	2	1	3
m	1.6977	1.6965	2	1	4
	1.6977	1.6977	3	0	0
s	1.5971	1.5956	0	0	9
	1.5971	1.5975	2	0	7
m	1.4702	1.4703	2	2	0

* Cs_2NaVF_6 HP
a= 8.75_2 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
ss	5.0589	5.0530	1	1	1
16	4.3830	4.3760	2	0	0
ss	3.4308	3.4271 β	2	2	0
100	3.0988	3.0943	2	2	0
43	2.5286	2.5265	2	2	2
43	2.1895	2.1880	4	0	0
17	1.9589	1.9570	4	2	0
50	1.7867	1.7865	4	2	2
ss	1.6839	1.6844	3	3	3
	1.6839	1.6843	5	1	1
28	1.5462	1.5472	4	4	0
8	1.4592	1.4587	4	4	2
	1.4592	1.4587	6	0	0
22	1.3834	1.3838	6	2	0
13	1.3190	1.3194	6	2	2
10	1.2632	1.2612	4	4	4
ss	1.2128	1.2137	6	4	0
26	1.1684	1.1695	6	4	2
ss	1.0937	1.0940	8	0	0
ss	1.0620	1.0613	6	4	4
	1.0620		8	2	0

Tl_2LiCrF_6 HP

a=5.91$_5$ c=28.78$_5$ Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
m	5.0704	5.0433	1	0	1
m	4.8451	4.8260	0	1	2
sst	3.8322	3.8269	0	1	5
st	3.2101	3.1983	0	0	9
	3.2101	3.2067	1	0	7
ss	3.1545				
sst	2.9640	2.9575	1	1	0
ss	2.7191				
s	2.5523	2.5512	0	2	1
m	2.5224	2.5176	1	1	6
	2.5224	2.5217	2	0	2
st	2.3982	2.3988	0	0	12
st	2.3406	2.3401	2	0	5
st	2.1749	2.1740	0	2	7
	2.1749	2.1714	1	1	9
m	2.0886	2.0866	2	0	8
m	2.0329	2.0325	1	0	13
m	1.9186	1.9190	0	0	15
	1.9186	1.9189	1	2	2
m	1.9099	1.9081	0	1	14
m	1.8632	1.8630	1	1	12
m	1.8347	1.8351	1	2	5
m	1.7520	1.7517	2	1	7
m	1.7059	1.7075	0	3	0
	1.7059	1.7050	1	2	8
	1.7059	1.7075	3	0	0
s	1.6748	1.6751	0	2	13
m	1.6068	1.6077	0	1	17
	1.6068	1.6065	2	1	10
s	1.6004	1.5992	0	0	18
m	1.4792	1.4798	2	2	0

Tl_2LiGaF_6 HP

a=5.92$_1$ c=28.77 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
s	5.0589	5.0482	1	0	1
s	4.8347	4.7950	0	0	6
	4.8347	4.8300	0	1	2
ss	4.1752	4.1753	1	0	4
st	3.8322	3.8282	0	1	5
s	3.4412				
sst	3.2045	3.1967	0	0	9
	3.2045	3.2070	1	0	7
sst	3.1556				
sst	2.9564	2.9605	1	1	0
ss	2.5558	2.5538	0	2	1
s	2.5259	2.5241	2	0	2
s	2.3976	2.3975	0	0	12
st	2.3423	2.3419	2	0	5
m	2.2320				
st	2.1754	2.1753	0	2	7
	2.1754	2.1721	1	1	9
m	2.0900	2.0876	2	0	8
s	2.0346	2.0319	1	0	13
s	1.9213	1.9208	1	2	2
s	1.9103	1.9075	0	1	14
m	1.8647	1.8632	1	1	12
m	1.8729	1.8714	2	1	4
m	1.8241				
m	1.7548	1.7530	2	1	7
st	1.7098	1.7092	0	3	0
	1.7098	1.7092	3	0	0
m	1.6076	1.6071	0	1	17
	1.6076	1.6074	2	1	10
m	1.4819	1.4803	[illegible]	[illegible]	0

Tl_2LiVF_6 HP

a=5.94$_0$ c=29.02$_5$ Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
s	5.0877	5.0653	1	0	1
m	4.8715	4.8475	[illegible]	0	6
	4.8715	4.8486	0	1	2
s	4.2005	4.1966	1	0	4
st	3.8601	3.8500	0	1	5
ss	3.6656				
s	3.5188				
s	3.3252				
st	3.2329	3.2250	0	0	9
	3.2329	3.2283	1	0	7
st	3.1843				
ss	3.0872				
sst	2.9688	2.9649	0	1	8
	2.9688	2.9700	1	1	
ss	2.8978				
ss	2.7223				
s	2.5355	2.5310	1	1	6
	2.5355	2.5326	2	0	2
m	2.4181	2.4187	0	[illegible]	12
m	2.3547	2.3516	2	0	5
ss	2.2378				
m	2.1885	2.1857	0	2	7
	2.1885	2.1847	1	1	9
m	2.0983	2.0983	2	0	8
ss	2.0486	2.0471	1	[illegible]	13
m	1.9259	1.9250	0	2	10
	1.9259	1.9271	1	2	2
m	1.8733	1.8755	1	1	12
s	1.8445	1.8437	1	2	5
s	1.7620	1.7604	2	1	7
st	1.7151	1.7147	0	4	0
	1.7151	1.7137	1	2	8
	1.7151	1.7147	3	0	0
ss	1.6879	1.6861	0	2	13
	1.6879	1.6884	0	3	3
	1.6879	1.6884	3	0	3
m	1.6156	1.6162	0	3	6
	1.6156	1.6141	2	0	14
	1.6156	1.6154	2	1	[illegible]
	1.6156	1.6162	3	0	6
m	1.4849	1.4850	2	2	

Cs_2LiCrF_6 HP

a=6.16$_2$ c=29.38 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
16	5.2615	5.2905	1	0	1
ss	5.0107	5.0158	0	1	2
ss	4.8875	4.8967	0	0	6
ss	4.3135	4.3173	1	0	4
64	3.9445	3.9505	0	1	5
96	3.2915	3.2990	1	0	7
100	3.0810	3.0810	1	1	0
29	3.0238	3.0253	0	1	8
ss	2.6595	2.6573	0	2	1
12	2.6240	2.6253	2	0	2
ss	2.5700	2.5737	1	0	10
25	2.4448	2.4483	0	0	12
60	2.4301	2.4295	2	0	5
30	2.2518	2.2517	0	2	7
16	2.1595	2.1586	2	0	8
ss	2.0831	2.0811	1		13
ss	1.9733	1.9752	0	2	10
11	1.9521	1.9530	0	1	14
13	1.9141	1.9168	1	1	12
10	1.9046	1.9077	1	2	5
13	1.8180	1.8180	2	1	7
12	1.7793	1.7788	0	3	0
	1.7793	1.7788	3	0	0
11	1.7706	1.7679	1	2	8
11	1.6488	1.6495	2	0	14
11	1.5399	1.5405	2	2	0

Cs_2LiFeF_6 HP

a=6.18$_7$ c=29.67 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
5	5.2833	5.2728	1	0	1
ss	5.0418	5.0395	0	1	2
ss	4.9306	4.9450	0	0	6
ss	4.3364	4.3434	1	0	4
68	3.9741	3.9768	0	1	5
100	3.3252	3.3242	1	0	7
96	3.0998	3.0935	1	1	0
35	3.0480	3.0495	0	1	8
ss	2.6749	2.6682	0	2	1
11	2.6404	2.6364	2	0	2
ss	2.5916	2.5956	1	0	10
37	2.4682	2.4725	0	0	12
55	2.4429	2.4417	2	0	5
37	2.2659	2.2646	0	2	7
17	2.1719	2.1717	2	0	8
11	2.0881	2.0997•	1	0	13
ss	1.9852	1.9884	0	2	10
17	1.9645	1.9708•	0	1	14
12	1.9275	1.9315•	1	1	13
11	1.9156	1.9166	1	2	5
14	1.8268	1.8273	2	1	7
12	1.7861	1.7860	0	3	0
	1.7861	1.7860	3	0	0
11	1.7764	1.7774	1	2	8
15	1.6587	1.6595	0	1	17
11	1.5460	1.5469	2	2	0

Cs_2LiGaF_6 HP

a=6.20$_6$ c=22.30 Å

INT	DOB	DCA	H	K	L
ss	4.9952	4.9956	0	0	9
		4.8415	0	1	0	4
ss	3.9847				
38	3.8127	3.8693	0	1	8
ss	3.6941	3.7167	0	0	12
55	3.4796	3.4322	0	1	10
14	3.3276				
9	3.2998				
100	3.1009	3.1030	1	1	0
ss	2.9289				
7	2.6764	2.6824	0	2	1
		2.6680	2	0	2
ss	2.6033	2.6125	0	0	2	4
ss	2.5622	2.5731	0	2	0	5
ss	2.5286				
28	2.4754	2.4778	0	0	18
		2.4761	0	2	7
		2.4745	1	0	16
46	2.4075	2.4207	0	2	0	8
46	2.3157	2.3018	0	2	10
7	2.2714				
6	2.1764				
ss	2.1317				
12	2.1043				
ss	2.0294	2.0293	2	1	1
ss	1.9947	1.9985	0	2	1	4
		1.9347	0	2	16
12	1.9364	1.9362	1	1	18
		1.9354	2	1	7
18	1.9145	1.9086	0	1	2	8
15	1.8565	1.8583	0	0	24
ss	1.8334				
18	1.7906	1.7915	3	0	0
ss	1.7557				
12	1.7417	1.7417	[illegible]	0	6
ss	1.6771					[illegible]
ss	1.6534				
7	1.6234				
17	1.5519	1.5515	2	2	0
6	1.5397	1.5431	0	2	2	3
10	1.5189	1.5188	2	2	6

7. Hexacyanoferrate (III) des Typs $Cs_2A[Fe(CN)_6]$ und daraus hergestellte entsprechende Fluoride

$Cs_2Na[Fe(CN)_6]$

INT	DCB	DCA	H	K	L
st	5.4345	5.4425	0	0	2
	5.4345	5.4020	1	1	0
s	4.8504	4.8388	1	1	1
sst	3.8338	3.8450	0	2	0
	3.8338	3.8340	1	1	2
st	3.7897	3.7950	2	0	0
s	3.6376	3.6255	0	2	1
ss	3.2608	3.2735	1	0	3
	3.2608	3.2714	1	2	1
	3.2608	3.2481	2	1	1
m	3.1469	3.1404	0	2	2
m	3.1136	3.1129	2	0	2
ss	3.0138	3.0120	1	1	3
st	2.7175	2.7213	0	0	4
sst	2.7047	2.7010	2	2	0
s	2.6284	2.6215	2	2	1
s	2.4263	2.4303	1	1	4
	2.4263	2.4286	1	3	0
	2.4263	2.4194	2	2	2
ss	2.4038	2.4033	3	1	0
s	2.3757	2.3703	1	3	1
m	2.2215	2.2212	0	2	4
	2.2215	2.2178	1	3	2
m	2.2012	2.1985	3	1	2
ss	2.0225	2.0192	1	1	5
m	1.9164	1.9170	2	2	4
s	1.8953	1.8944	0	2	5
	1.8953	1.8932	0	4	1
	1.8953	1.8975	4	0	0
m	1.7190	1.7198	1	1	6
s	1.7058	1.7095	3	3	2
s	1.7004	1.6988	0	4	3
	1.7004	1.7016	4	2	0

$Cs_2K[Fe(CN)_6]$

INT	DCB	DCA	H	K	L
st	5.5842	5.5750	0	0	2
	5.5842	5.5774	1	1	0
st	4.5967	4.5932	1	1	1
st	4.0873	4.0625	0	2	0
sst	3.9497	3.9480	1	1	2
st	3.8371	3.8170	0	2	1
	3.8371	3.8350	2	0	0
m	3.3107	3.3146	2	1	1
m	3.2915	3.2843	0	2	2
m	3.1600	3.1648	2	0	2
m	3.0945	3.0965	1	1	3
s	3.0278	3.0206	1	2	2
ss	2.9440	2.9490	2	1	2
sst	2.7891	2.7875	0	0	4
	2.7891	2.7887	2	2	0
m	2.7466	2.7422	0	2	3
st	2.7087	2.7070	2	2	1
st	2.4933	2.4960	1	1	4
	2.4933	2.4900	1	3	1
	2.4933	2.4966	2	2	2
	2.4933	2.4939	3	0	1
m	2.3254	2.3229	1	3	2
m	2.3009	2.2985	0	2	4
m	2.2539	2.2585	2	0	4
st	2.2347	2.2333	2	2	3
	2.2347	2.2371	3	1	2
m	2.1062	2.1060	1	3	3
	2.1062	2.1098	3	0	3
s	2.0014	1.9984	0	4	1
m	1.9721	1.9740	2	2	4
m	1.8344	1.8346	3	3	1
s	1.7731	1.7726	2	4	1
	1.7731	1.7715	4	1	2
m	1.7630	1.7644	1	1	6
	1.7630	1.7650	4	3	2
s	1.5750	1.5740	1	5	1
	1.5750	1.5749	3	4	1

$Cs_2Rb[Fe(CN)_6]$

INT	DCB	DCA	H	K	L
s	5.7020	5.6399	0	0	2
	5.7020	5.6810	1	1	0
st	5.0964	5.0816	1	1	1
s	4.3385				
st	4.1693	4.1575	0	2	0
sst	4.0077	4.0101	1	1	2
st	3.9968	3.9010	0	2	1
	3.8968	3.8859	2	0	0
m	3.3621	3.3465	0	2	2
	3.3621	3.3677	2	1	1
s	3.2000	3.2100	2	0	2
m	3.1339	3.1410	1	1	3
s	3.0789	3.0777	1	2	2
ss	2.9902	2.9946	2	1	2
st	2.8374	2.8405	2	2	0
st	2.8243	2.8200	0	0	4
m	2.7891	2.7887	0	2	3
m	2.7524	2.7570	2	2	1
st	2.5425	2.5447	1	3	1
	2.5425	2.5408	2	2	2
s	2.5293	2.5297	1	1	4
	2.5293	2.5303	3	0	1
s	2.3696	2.3709	1	3	2
m	2.3330	2.3338	0	2	4
s	2.2919	2.2888	2	0	4
st	2.2675	2.2706	2	2	3
	2.2675	2.2711	3	1	2
s	2.1448	2.1463	1	3	3
ss	2.0446	2.0443	0	4	1
s	2.0018	2.0051	2	2	4
s	1.8632	1.8651	3	1	4
s	1.8079	1.8103	2	4	1
s	1.7848	1.7868	1	1	6

* Cs_2NaFeF_6 a= 8.774 Å [1]

INT	DCB	DCA	H	K	L
m s	5.0993	5.0657	1	1	1
st st	4.3916	4.3870	2	0	0
sst st	3.1019	3.1021	2	2	0
st m	2.5321	2.5328	2	2	2
st sst	2.1915	2.1935	4	0	0
m s	1.9625	1.9619	4	2	0
st m	1.7906	1.7910	4	2	2
m s	1.5509	1.5510	4	4	0
s ss	1.4625	1.4623	4	4	2
	1.4625	1.4623	6	0	0
m s	1.3874	1.3873	6	2	0
s ss	1.3225	1.3227	6	2	2

Cs_2KFeF_6 a= 9.046 Å

INT	DCB	DCA	H	K	L
ss	5.2359	5.2227	1	1	1
st	4.5337	4.5230	2	0	0
sst	3.2033	3.1982	2	2	0
st	2.6121	2.6114	2	2	2
sst	2.2637	2.2615	4	0	0
m	2.0238	2.0227	4	2	0
st	1.8462	1.8465	4	2	2
m	1.5999	1.5991	4	4	0
s	1.5073	1.5077	4	4	2
	1.5073	1.5077	6	0	0
m	1.4306	1.4303	6	2	0
s	1.3634	1.3637	6	2	2
ss	1.3057	1.3057	4	4	4
m	1.2089	1.2088	6	4	2
s	1.1306	1.1307	8	0	0
ss	1.0974	1.0970	6	4	4
	1.0974	1.0970	8	2	0
s	1.0662	1.0661	6	6	0
	1.0662	1.0661	8	2	2

Cs_2RbFeF_6 a= 9.202 Å

INT	DCB	DCA	H	K	L
m	4.6201	4.6010	2	0	0
sst	3.2526	3.2534	2	2	0
m	2.6587	2.6564	2	2	2
st	2.2998	2.3005	4	0	0
s	2.1173	2.1111	4	4	1
s	2.0579	2.0576	4	2	0
st	1.8777	1.8784	4	2	2
m	1.6263	1.6267	4	4	0
ss	1.5334	1.5337	4	4	2
	1.5334	1.5337	6	0	0
m	1.4547	1.4550	6	2	0
ss	1.3877	1.3873	6	2	2
s	1.3283	1.3282	4	4	4
m	1.2292	1.2297	6	4	2
s	1.0842	1.0845	6	6	0
	1.0842	1.0845	8	2	2

[1] Entspricht der Hochdruckmodifikation, auf die sich auch die Intensitäten in Sp. 1 beziehen.

IV Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren von Einkristalluntersuchungen

In den folgenden Tabellen sind die beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren aufgelistet, die sich bei den Einkristalluntersuchungen an Cs_2NaFeF_6, Cs_2LiGaF_6 und K_2CuF_4 ergaben.

Die Tabellen wurden mit Hilfe der Programme des X-Ray-Systems [ ] erhalten und führen jeweils alle symmetrieunabhängigen Reflexe auf. Die berechneten Strukturfaktoren sind das Ergebnis einer vorausgegangenen Parameterverfeinerung. Ihre Phase wird bei den zentrosymmetrischen Strukturen in Form des Vorzeichens ($\alpha = \cos^{-1} \text{sign} \cdot 1$), bei dem azentrischen K_2CuF_4 durch die Angabe des Real- und Imaginärteils A bzw. B ($\alpha = \tan^{-1} B/A$) mitgeteilt. Wurden wegen Verdachtes auf Extinktionsschädigung besonders intensitätsstarke Reflexe bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt, sind sie in der Liste durch * markiert. Für alle Rechnungen fanden die Atomformfaktoren von Cromer und Waber [ ] Verwendung.

Die absoluten Werte der Strukturfaktoren sind auf einen Zellinhalt von F_{000} Elektronen normiert, wobei F_{000} die Zahl aller Elektronen in der Elementarzelle darstellt. Für F_{000}, das sich aus $F_{000} = z \cdot F_1$ (z: Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, F_1: Anzahl der Elektronen in einer Formeleinheit der betrachteten Verbindung) ergibt, berechnen sich im Falle der drei Verbindungen folgende Werte:

Cs_2NaFeF_6	1206	Elektronen
Cs_2LiGaF_6	198	
K_2CuF_4	824	

Während die beobachteten Strukturfaktoren für Cs_2NaFeF_6 und K_2CuF_4 durch Messung mit einem Diffraktometer erhalten wurden, stammen diese Werte bei Cs_2LiGaF_6 aus Filmaufnahmen. Dies machte die Unterteilung in Gruppen notwendig, die durch geeignete Skalierungsfaktoren auf eine gemeinsame Skala gebracht werden mussten. In der Tabelle ist die Gruppennummer über den dazugehörigen Reflexen angegeben. Nur bei Cs_2LiGaF_6 wurden auch die wegen ihrer zu schwachen Intensität nicht gemessenen Reflexe gesondert behandelt und bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Sie sind in der Tabelle mit L gekennzeichnet.

1. Cs_2NaFeF_6

h	k	l	F_o	F_c
-5	0	1	44.36	45.11
1	0	1	87.01	84.47
4	0	1	86.39	81.41
7	0	1	38.97	37.94
-7	1	1	43.86	47.07
-4	1	1	68.29	71.38
2	1	1	73.74	67.43
5	1	1	56.17	54.69
-8	2	1	55.14	57.97
0	2	1	143.03	134.27
3	2	1	67.93	56.78
8	2	1	39.71	38.86
2	0	2	215.29	-213.68
5	0	2	101.61	-100.39
0	1	2	41.47	-42.15
3	1	2	60.19	-55.49
6	1	2	25.90	-29.60
1	2	2	133.72	-129.59
4	2	2	79.34	-75.74
2	3	2	5.57	-0.53
5	3	2	41.08	-43.39
0	4	2	126.09	-124.33
3	4	2	74.18	-71.79
1	5	2	71.50	-71.05
2	6	2	49.15	-50.24
0	7	2	5.02	-3.95
3	0	3	99.59	-89.42
6	0	3	0.0	-5.84
1	1	3	42.50	-40.58
4	1	3	4.34	2.52
7	1	3	17.04	-10.78
2	2	3	23.30	-21.33
5	2	3	44.57	-42.92
0	3	3	44.89	37.11
3	3	3	27.74	-26.38
1	4	3	55.54	-52.64
4	4	3	5.23	-10.48
2	5	3	10.26	11.08
0	6	3	15.65	-19.64
1	7	3	18.59	-17.69
1	0	4	71.45	61.18
4	0	4	21.43	-19.97
7	0	4	27.95	28.81
2	1	4	11.41	-9.19
5	1	4	11.39	-9.45
0	2	4	63.56	-62.62
3	2	4	51.94	50.30
6	2	4	2.92	7.76
1	3	4	19.78	14.77
4	3	4	7.28	-7.67
2	4	4	3.05	-1.35
0	5	4	5.57	-12.50
3	5	4	0.0	-5.18
1	6	4	18.20	12.92
* 2	0	5	432.24	-502.49
5	0	5	131.54	-128.16
0	1	5	301.10	-317.76
3	1	5	244.75	-240.34
6	1	5	143.95	-142.08
1	2	5	215.29	-210.17
4	2	5	215.71	-211.94
2	3	5	219.11	-212.20
5	3	5	135.14	-136.21
0	4	5	287.50	-297.91
3	4	5	120.28	-122.22
1	5	5	162.83	-165.64
2	6	5	115.76	-118.19
0	7	5	118.15	-121.79

h	k	l	F_o	F_c
3	0	6	66.43	56.35
6	0	6	5.15	5.45
1	1	6	5.81	9.19
4	1	6	4.15	-7.79
7	1	6	1.52	0.49
2	2	6	8.28	11.15
5	2	6	31.50	26.21
0	3	6	12.86	6.45
3	3	6	13.75	-14.78
1	4	6	13.17	8.35
4	4	6	0.0	7.06
2	5	6	14.41	10.36
0	6	6	2.64	0.78
1	7	6	19.25	15.02
* 1	0	7	0.0	3.57
4	0	7	397.30	461.42
7	0	7	371.34	382.65
2	1	7	166.09	169.54
5	1	7	321.64	323.79
* 0	2	7	227.46	223.02
3	2	7	522.23	627.43
6	2	7	302.47	299.75
1	3	7	159.57	160.84
4	3	7	338.47	341.26
2	4	7	175.30	175.65
5	4	7	279.93	279.22
0	5	7	194.01	195.96
3	5	7	179.24	183.11
1	6	7	194.02	194.02
2	0	8	361.79	381.78
5	0	8	215.92	214.07
0	1	8	353.62	381.07
3	1	8	276.30	272.86
6	1	8	144.13	146.72
1	2	8	330.37	331.19
4	2	8	197.25	195.34
2	3	8	220.97	217.74
5	3	8	141.85	142.08
0	4	8	257.83	260.29
3	4	8	173.09	171.58
1	5	8	197.96	194.52
2	6	8	124.12	127.46
0	7	8	120.10	124.73
0	0	9	138.37	-131.16
3	0	9	179.32	-178.64
6	0	9	46.18	-44.11
1	1	9	144.72	-129.76
4	1	9	39.33	-38.60
2	2	9	94.54	-90.50
5	2	9	85.73	-81.73
0	3	9	37.53	-34.88
3	3	9	61.27	-58.57
1	4	9	110.68	-106.37
4	4	9	40.63	-41.42
2	5	9	14.73	-15.57
0	6	9	57.20	-61.23
1	0	10	161.17	160.84
4	0	10	177.45	175.31
7	0	10	42.84	44.83
2	1	10	206.85	196.09
5	1	10	108.95	105.58
0	2	10	270.23	269.44
3	2	10	81.43	79.37
6	2	10	78.76	78.22
1	3	10	134.01	129.34
4	3	10	104.95	100.34
2	4	10	121.47	117.55
0	5	10	138.74	135.03
3	5	10	71.61	72.51
1	6	10	64.03	66.87

h	k	l	F_o	F_c
2	0	11	134.45	-127.90
5	0	11	0.0	4.[illegible]
0	1	11	6.67	-13.[illegible]
3	1	11	28.42	-27.41
6	1	11	12.31	-17.12
1	2	11	7.44	-1.[illegible]
4	2	11	47.42	-37.06
2	3	11	18.75	-15.63
5	3	11	20.33	-21.78
0	4	11	54.31	-60.57
3	4	11	0.0	-0.44
1	5	11	9.19	-18.65
2	6	11	10.07	-11.82
0	7	11	4.37	-7.46
* 6	0	12	432.43	-517.[illegible]
3	0	12	188.75	-184.82
6	0	12	143.11	-143.31
1	1	12	206.85	-201.77
4	1	12	152.84	-149.43
2	2	12	292.04	-288.56
5	2	12	99.53	-100.11
0	3	12	166.22	-159.16
3	3	12	157.07	-157.16
1	4	12	155.15	-153.04
4	4	12	107.61	-108.76
2	5	12	46.67	-45.26
0	6	12	139.66	-142.58
1	0	13	250.76	-243.26
4	0	13	156.07	-157.82
7	0	13	93.91	-85.47
2	1	13	222.05	-213.27
5	1	13	128.43	-125.47
0	2	13	208.22	-207.11
3	2	13	156.86	-149.47
6	2	13	74.60	-83.68
1	3	13	185.60	-178.84
4	3	13	113.68	-113.69
2	4	13	120.41	-121.52
5	5	13	141.98	-147.07
3	5	13	31.20	-30.07
1	6	13	98.51	-98.34
2	0	14	364.56	375.27
5	0	14	228.13	228.45
0	1	14	273.01	273.10
3	1	14	232.39	227.37
6	1	14	123.41	126.37
1	2	14	313.12	314.94
4	2	14	198.62	197.53
2	3	14	167.67	156.14
5	3	14	131.75	132.46
0	4	14	262.26	265.73
3	4	14	181.92	177.33
1	5	14	190.60	187.45
2	6	14	128.78	134.09
0	7	14	89.41	94.16
3	0	15	272.46	273.73
6	0	15	246.27	241.40
1	1	15	114.51	110.[illegible]
4	1	15	261.42	261.62
2	2	15	167.94	157.68
5	2	15	203.43	194.36
0	3	15	112.51	123.78
3	3	15	154.81	135.73
1	4	15	157.14	151.57
4	4	15	185.45	180.19
2	5	15	90.16	77.61
0	6	15	176.64	174.05
3	6	15	120.16	123.03

Fortsetzung nächste Seite →

h	k	l	F_o	F_c
1	0	16	[illegible]	7.94
4	0	16	[illegible]	77.12
7	0	16	7.78	2.34
2	1	16	67.71	64.59
0	1	16	50.48	50.38
0	2	16	129.46	129.65
4	2	16	5.81	-4.34
1	3	16	34.34	34.21
4	3	16	51.34	46.02
2	4	16	56.18	48.67
0	5	16	63.34	56.59
3	5	16	47.24	49.69
1	6	16	18.51	22.65
2	0	17	237.54	234.51
0	0	17	56.20	56.30
0	1	17	140.40	137.71
3	1	17	118.41	114.20
6	1	17	72.92	67.92
1	2	17	97.15	94.13
4	2	17	110.95	108.63
2	3	17	100.65	101.42
5	3	17	70.06	69.11
0	4	17	149.08	147.60
3	4	17	55.28	56.69
1	5	17	80.21	80.63
0	7	17	56.40	59.27
0	0	18	141.92	137.11
3	0	18	189.52	186.63
6	0	18	91.28	96.36
1	1	18	227.31	273.51
4	1	18	147.45	144.73
2	2	18	127.30	125.53
5	2	18	103.82	102.80
0	3	18	201.25	205.01
3	3	18	122.18	116.20
1	4	18	141.19	137.20
4	4	18	76.29	80.66
2	5	18	108.26	110.69
0	6	18	85.04	90.74
1	0	19	277.91	-277.04
4	0	19	250.08	-248.71
2	1	19	215.69	-203.67
5	1	19	156.86	-155.02
0	2	19	356.74	-367.86
3	2	19	203.41	-202.08
1	3	19	227.26	-225.40
4	3	19	117.13	-117.02
2	4	19	187.73	-187.15
0	5	19	121.07	-129.43
1	6	19	137.03	-134.46
2	0	20	171.40	-167.33
5	0	20	111.53	-109.42
0	1	20	188.10	-185.63
3	1	20	151.58	-147.91
6	1	20	96.23	-96.28
1	2	20	165.80	-157.21
4	2	20	109.36	-105.29
2	3	20	121.41	-131.87
5	4	20	129.62	-129.85
3	4	20	92.22	-91.07
1	5	20	108.00	-106.15
3	0	21	26.74	22.68
6	0	21	89.54	90.01
1	1	21	7.78	14.17
4	1	21	45.13	44.27
2	2	21	5.18	8.35
5	2	21	77.51	26.69
0	3	21	58.01	55.30
3	3	21	7.49	-6.34
1	4	21	28.45	26.39
2	5	21	61.43	57.78
0	6	21	[illegible]	-2.16
1	0	22	25.48	30.69
4	0	22	254.32	249.64
-7	1	22	151.21	144.33
2	1	22	102.87	109.76
5	1	22	146.36	194.48
0	2	22	122.78	121.[illegible]
3	2	22	153.70	191.26
1	3	22	181.90	174.47
4	3	22	184.16	184.69
2	4	22	104.[illegible]	104.23
0	5	22	127.93	125.21
			126.23	129.01

h	k	l	F_o	F_c
2	0	23	71.42	68.23
5	0	23	20.16	-25.57
0	1	23	96.19	-27.98
3	1	23	6.10	-2.72
1	2	23	31.24	-28.48
4	2	23	23.46	14.44
2	3	23	9.0	-7.59
0	4	23	34.16	33.57
3	4	23	9.78	-11.81
1	5	23	4.10	4.25
0	0	24	234.06	301.40
3	0	24	156.52	157.24
6	0	24	127.20	124.03
1	1	24	184.24	187.03
4	1	24	137.22	135.15
2	2	24	211.54	209.52
5	2	24	96.09	98.79
0	3	24	155.81	153.40
3	3	24	136.14	135.46
1	4	24	137.88	138.13
2	5	24	83.72	75.10
0	6	24	118.20	122.69
1	0	25	233.62	229.76
4	0	25	145.61	150.00
2	1	25	214.19	216.15
5	1	25	130.40	128.37
0	2	25	182.13	180.46
3	2	25	151.10	148.08
1	3	25	177.45	174.52
4	3	25	120.47	123.48
2	4	25	117.57	120.72
0	5	25	151.10	158.37
2	0	26	93.46	-93.82
5	0	26	66.06	-66.39
0	1	26	47.60	-45.00
3	1	26	46.10	-43.42
1	2	26	83.86	-80.26
4	2	26	44.47	-43.77
2	3	26	14.36	-12.54
0	4	26	67.66	-67.49
1	5	26	50.74	-47.78
0	0	27	240.85	-242.46
3	0	27	202.67	-197.57
1	1	27	226.47	-226.35
4	1	27	158.86	-162.44
2	2	27	189.89	-188.52
0	3	27	143.52	-148.41
3	3	27	147.47	-149.82
1	4	27	162.46	-162.56
1	0	28	62.11	62.50
4	0	28	7.21	0.40
2	1	28	21.38	25.75
5	1	28	9.34	11.94
0	2	28	14.73	-11.52
3	2	28	58.43	57.45
1	3	28	34.87	36.56
2	4	28	11.18	11.79
0	5	28	13.96	11.81
2	0	29	9.78	-5.06
5	0	29	46.11	30.19
-3	1	29	39.71	34.27
0	1	29	30.37	29.50
3	1	29	12.28	20.18
4	2	29	10.45	6.23
2	3	29	8.41	17.37
0	4	29	6.28	5.10
1	5	29	19.43	15.71
0	0	30	34.54	92.45
3	0	30	11.15	13.57
1	1	30	19.51	15.45
4	1	30	16.62	14.34
2	2	30	62.61	57.75
0	3	30	0.0	5.16
3	3	30	22.32	26.02
1	4	30	21.48	22.55
1	0	31	71.48	77.10
4	0	31	77.72	90.33
2	1	31	[illegible]	[illegible]
0	2	31	113.53	110.77
3	2	31	62.[illegible]	63.55
1	3	31	61.79	67.[illegible]
0	5	31	[illegible]	[illegible]

h	k	l	F_o	F_c
2	0	32	251.52	260.7
5	0	32	174.06	175.41
0	1	32	280.27	281.47
3	1	32	227.24	231.46
1	2	32	246.45	245.25
4	2	32	201.48	215.38
2	4	32	261.27	269.84
0	0	33	13.13	14.54
3	0	33	21.54	-27.02
1	1	33	4.95	-2.44
4	1	33	9.33	15.10
2	2	33	4.62	8.78
0	3	33	27.15	22.07
1	4	33	12.24	-14.47
1	0	34	104.61	-107.03
4	0	34	78.15	-77.17
2	1	34	81.30	-82.17
0	2	34	100.04	-99.13
3	2	34	80.21	-77.27
1	3	34	86.18	-86.00
2	0	35	80.05	-76.10
0	1	35	23.14	-21.01
3	1	35	29.74	-29.01
1	2	35	17.54	-16.70
2	3	35	24.98	-21.14
0	4	35	56.04	-51.58
5	0	36	0.0	-5.25
3	0	36	30.11	25.01
1	1	36	24.51	24.04
2	2	36	0.0	5.26
0	3	36	28.72	24.63
1	0	37	74.00	-76.66
2	1	37	78.94	-81.16
0	2	37	47.33	-49.12
1	3	37	60.51	-53.75
2	0	38	74.68	75.91
0	1	38	55.09	53.17
1	2	38	69.89	71.28
0	0	39	167.01	168.73
3	0	39	135.09	133.02
1	1	39	151.76	154.18
0	3	39	137.45	144.44
1	0	40	104.08	101.00
2	1	40	110.45	108.55
0	2	40	136.38	135.31
2	0	41	67.66	-66.24
0	1	41	72.50	-77.50
0	0	42	0.0	-7.64

2. Cs_2LiGaF_6

h	k	l	Gr	Fo	Fc
			1		
1	1	0		107.76	107.37
2	1	0		27.46	-22.19
3	1	0	L	6.48	-8.79
4	1	0		73.14	66.98
5	1	0	L	7.43	-12.64
6	1	0	L	5.25	-5.36
7	1	0		36.48	36.52
0	2	0		40.15	-35.27
2	2	0		96.61	103.04
3	2	0	L	0.0	2.99
4	2	0	L	7.69	-10.33
5	2	0		47.38	43.52
6	2	0	L	0.0	-8.39
0	3	0		76.43	82.33
3	3	0		72.95	64.50
4	3	0	L	5.27	-11.74
0	4	0	L	7.04	-14.17
4	4	0		43.86	39.99
0	5	0	L	7.62	-16.65
3	5	0	L	0.0	-8.91
0	6	0		57.07	51.60
0	7	0	L	0.0	-1.22
			2		
2	0	1	*	72.61	125.26
4	0	1		43.18	-39.43
5	0	1		45.45	43.57
6	0	1	L	8.63	1.83
1	1	1	L	3.68	11.08
2	1	1		31.99	-25.08
3	1	1		75.75	75.00
4	1	1	L	7.33	-0.37
5	1	1		28.41	-24.43
6	1	1		45.17	39.94
0	2	1		78.93	-74.03
1	2	1		70.26	72.61
2	2	1	L	6.38	10.12
3	2	1		35.93	-27.99
4	2	1		56.16	55.18
5	2	1	L	8.87	9.92
0	3	1	L	6.24	-8.13
1	3	1		37.30	-34.09
2	3	1		59.96	64.17
3	3	1	L	8.13	5.85
4	3	1	L	8.81	-16.53
5	3	1		36.79	37.73
0	4	1		74.14	75.50
1	4	1	L	7.87	13.47
2	4	1		29.11	-28.03
3	4	1		39.05	38.22
0	5	1	L	8.41	-15.18
1	5	1		44.71	49.33
2	5	1	L	9.08	-2.61
3	5	1	L	9.37	-20.76
0	6	1	L	9.10	6.91
0	7	1		32.55	34.78
			3		
3	0	2		21.27	-26.93
4	0	2		61.80	56.16
5	0	2		30.40	28.04
2	1	2		67.61	71.78
3	1	2		30.42	29.29
4	1	2		31.17	-29.07
5	1	2		44.78	39.71
1	2	2		49.60	41.34
2	2	2		51.61	-48.64
3	2	2		30.79	36.39
4	2	2		22.17	23.54
0	3	2		33.19	-31.14
1	3	2		54.23	52.02
2	3	2	L	8.42	15.23
3	3	2		26.25	-30.20
4	3	2		39.30	36.28
0	4	2		40.21	36.68
1	4	2		19.14	-27.29
2	4	2		25.78	39.40
0	5	2		50.42	48.74

h	k	l	Gr	Fo	Fc
			4		
3	-6	-4		34.31	33.84
2	-4	-4		43.43	41.59
1	-2	-4		53.63	48.20
3	-6	-3		27.66	27.47
2	-4	-3		33.24	27.25
1	-2	-3		45.82	38.46
3	-6	-2		35.93	-30.20
2	-4	-2		51.62	-44.64
1	-2	-2		40.72	-31.03
3	-6	-1	L	10.34	5.65
2	-4	-1	L	9.15	10.12
1	-2	-1	L	6.87	11.08
4	-8	0		36.62	39.99
3	-6	0		69.71	64.50
2	-4	0		103.37	103.04
-1	2	0		102.55	107.37
0	0	2		76.60	-91.37
0	0	3		43.74	34.57
0	0	4		76.66	73.27
			5		
2	-3	-6		33.44	29.19
0	1	-6		23.88	26.82
3	-5	-5	L	11.66	9.10
2	-3	-5	L	11.33	1.61
0	1	-5	L	10.76	1.99
3	-5	-4	L	11.51	-8.05
2	-3	-4		24.33	-22.66
0	1	-4	L	9.54	-14.90
3	-5	-3		36.66	33.14
2	-3	-3		38.10	38.75
0	1	-3		44.03	47.76
4	-7	-2		25.29	36.28
3	-5	-2		39.13	36.39
2	-3	-2		73.62	71.78
0	1	-2		61.37	65.91
3	-5	-1		37.87	-27.99
2	-3	-1		41.63	-25.08
0	1	-1		43.66	-40.58
3	-5	0	L	10.51	7.89
2	-3	0		27.98	-22.19
0	1	1		84.27	103.11
-1	3	1		75.85	72.61
-2	5	1		66.78	64.17
-3	7	1		35.99	38.22
0	1	2		39.49	30.98
-1	3	2		50.83	41.34
-2	5	2	L	10.80	16.23
0	1	3		42.14	-37.80
-1	3	3		28.30	-25.44
-2	5	3		36.52	-29.73
0	1	4		28.95	22.73
-1	3	4		20.50	12.36
-2	5	4		12.61	16.64
0	1	5		45.42	40.37
-1	3	5		26.33	31.34
-2	5	5		33.73	30.57

h	k	l	Gr	Fo	Fc
			6		
4	-6	-3	L	15.23	-20.11
3	-4	-3		32.35	-32.34
1	0	-3		41.18	-37.50
0	2	-3		53.11	-61.79
4	-6	-2	L	15.23	23.34
3	-4	-2		32.11	29.23
1	0	-2		42.44	30.48
0	2	-2		52.47	57.11
4	-6	-1		54.45	53.18
3	-4	-1		73.13	75.20
0	2	-1	*	94.39	125.26
4	-6	0	L	14.95	-10.33
3	-4	0	L	12.11	-8.79
0	2	0		33.43	-35.27
0	2	1		92.67	-74.03
-1	4	1		54.55	-35.09
-2	6	1		16.46	-28.02
1	0	2		67.81	65.41
0	2	2		76.99	80.28
-1	4	2		58.25	52.02
-2	6	2		21.53	39.40
1	0	3		42.37	47.76
0	2	3		65.86	68.77
-1	4	3		40.31	40.62
-2	6	3		17.02	31.47
			7		
4	-5	-4		27.98	35.58
2	-1	-4		51.96	48.20
0	3	-4		27.30	38.17
2	-1	-3		44.79	38.46
0	3	-3		27.71	22.17
2	-1	-2		43.55	-34.03
0	3	-2		23.40	-26.43
0	3	-1		20.70	26.24
4	-5	0		69.24	66.99
0	3	0		81.27	82.33
0	3	1	L	12.11	-8.13
1	1	2		43.40	-39.13
0	3	2		24.65	-31.14
1	1	3		48.27	38.46
0	3	3		49.81	43.86
1	1	4		44.41	44.20
0	3	4		45.96	42.70
-1	5	4		21.60	33.39
			8		
2	0	-3		67.36	68.77
1	2	-3		36.86	38.75
0	4	-3		41.09	44.00
5	-6	-2		29.55	39.71
1	2	-2		68.78	71.78
0	4	-2		53.79	56.16
0	4	-1		46.75	-39.43
0	4	0		20.82	-19.17
0	4	1		74.01	75.50
-1	6	1		49.39	43.33
1	2	2		50.60	41.34
0	4	2		43.60	36.68
2	0	3		58.67	-51.78
1	2	3		27.48	-25.44
0	4	3		36.97	-33.35
2	0	5		37.03	44.08
			9		
2	1	-3		27.33	-25.44
1	3	-3		36.02	-32.34
1	3	-2		33.72	29.29
0	5	-2		43.51	24.04
1	3	-1		66.82	75.00
0	5	-1		47.83	41.57
1	3	1		44.07	-34.09
1	3	2		33.87	52.02
0	5	2		43.02	48.74
2	1	3		43.42	34.75
1	3	3		42.70	40.60

3. K_2CuF_4

Reflexe mit ℓ = 2n B = 0

ℓ	F_o	F_c
h=0 k= 0		
4	240.75	248.67
6	0.0	0.33
8	6.77	9.49
10	0.0	2.10
**12	422.61	469.05
14	0.0	6.23
16	311.62	332.96
18	0.0	4.67
20	11.46	18.14
22	0.0	2.65
24	136.01	140.55
26	0.0	10.47
28	221.47	222.18

ℓ	F_o	F_c
h= 1 k= 1		
0	11.46	1.23
2	176.11	-173.70
4	0.0	-0.85
6	277.23	-289.96
8	4.17	-3.46
10	226.68	-221.91
12	5.73	0.62
14	63.05	-62.40
16	0.0	-1.06
18	133.92	-131.63
20	14.99	-10.69
22	195.93	-189.15
24	0.0	-6.21
26	64.62	-65.54
28	0.0	0.67

ℓ	F_o	F_c
h= 4 k= 2		
0	260.03	263.83
2	4.69	1.45
4	41.69	38.38
6	2.61	-3.67
8	64.10	-61.02
10	3.13	-0.69
12	181.86	177.71
14	7.30	5.69
16	143.82	138.31
18	5.21	1.28
20	45.86	-36.85
22	0.0	-1.97
24	57.32	53.24
26	8.34	7.57
28	137.57	128.41

ℓ	F_o	F_c
h= 4 k= 4		
0	256.90	269.42
2	8.34	3.85
4	103.18	101.80
6	4.17	-2.86
8	20.84	20.70
10	4.69	0.68
12	191.76	196.42
14	10.42	7.96
16	159.46	161.77
18	5.21	2.47
20	13.55	12.50
22	0.0	-1.15
24	76.60	78.82
26	9.90	8.37
28	138.09	137.86

ℓ	F_o	F_c
h= 2 k= 0		
**0	371.54	422.87
2	3.65	0.38
4	14.07	6.89
6	6.77	1.32
8	170.40	-168.53
10	5.73	0.48
12	255.86	249.33
14	11.46	4.92
16	182.38	176.81
18	5.73	2.42
20	84.94	-71.78
22	0.0	-0.04
24	71.39	60.85
26	0.0	8.19
28	168.84	155.90

ℓ	F_o	F_c
h= 3 k= 1		
0	9.90	4.14
2	103.18	-99.27
4	3.13	-1.39
6	229.91	-231.30
8	5.21	-5.08
10	179.78	-176.12
12	5.21	1.98
14	47.94	-49.14
16	0.0	0.15
18	114.12	-114.07
20	8.86	-10.63
22	170.92	-164.79
24	0.0	-5.63
26	55.76	-55.22
28	0.0	1.65

ℓ	F_o	F_c
h= 6 k= 2		
0	220.95	229.92
2	8.86	4.08
4	85.46	87.56
6	3.65	-3.48
8	20.84	17.94
10	3.65	0.37
12	169.88	170.32
14	10.94	9.07
16	140.70	142.52
18	5.73	2.05
20	10.42	11.79
22	0.0	-1.72
24	66.70	70.70
26	9.90	8.61
28	119.33	124.75

ℓ	F_o	F_c
h= 6 k= 4		
0	148.51	155.77
2	6.25	3.07
4	41.17	41.01
6	3.65	-5.41
8	16.15	-14.40
10	4.17	-1.23
12	110.99	113.96
14	8.34	6.88
16	94.32	95.82
18	3.65	0.33
20	14.59	-10.06
22	0.0	-3.54
24	41.17	42.73
26	7.82	6.92
28	92.23	97.64

ℓ	F_o	F_c
h= 4 k= 0		
**0	383.01	406.16
2	8.86	2.80
4	155.29	146.20
6	6.25	-1.62
8	27.67	25.62
10	3.13	1.22
12	263.93	278.40
14	9.90	7.30
16	214.69	218.27
18	5.21	3.45
20	8.86	15.16
22	0.0	0.28
24	99.01	101.38
26	10.42	9.53
28	174.57	171.40

ℓ	F_o	F_c
h= 5 k= 1		
0	7.30	6.40
2	74.00	-75.03
4	4.69	-1.91
6	178.74	-176.29
8	6.25	-6.66
10	135.49	-132.05
12	5.21	3.33
14	34.39	-36.58
16	0.0	1.55
18	91.71	-95.28
20	7.30	-10.64
22	132.88	-135.11
24	4.17	-4.46
26	43.77	-45.49
28	0.0	2.45

ℓ	F_o	F_c
h= 3 k= 3		
0	9.38	5.42
2	95.88	-92.39
4	3.65	-1.83
6	202.71	-204.88
8	6.25	-6.15
10	157.37	-155.72
12	4.17	2.65
14	43.77	-46.51
16	0.0	0.82
18	103.70	-107.31
20	7.82	-10.79
22	155.24	-151.39
24	3.13	-5.39
26	51.54	-51.90
28	0.0	2.23

ℓ	F_o	F_c
h= 5 k= 5		
0	4.69	7.38
2	52.63	-54.46
4	5.73	-2.57
6	130.80	-133.48
8	8.34	-8.02
10	96.40	-98.08
12	5.21	3.90
14	27.10	-28.30
16	0.0	2.28
18	77.43	-77.18
20	9.38	-10.60
22	104.27	-106.37
24	5.21	-4.53
26	38.04	-38.88
28	0.0	3.34

ℓ	F_o	F_c
h= 6 k= 0		
0	189.88	195.81
2	6.77	2.26
4	42.21	42.08
6	3.13	-4.91
8	24.66	-26.72
10	3.13	-1.20
12	113.27	114.12
14	8.86	6.32
16	104.74	113.77
18	0.0	0.57
20	23.27	-26.43
22	[illegible]	-3.11
24	42.21	47.17
26	8.86	7.10
28	78.49	104.27

ℓ	F_o	F_c
h= 2 k= 2		
**0	442.41	542.34
2	6.25	1.73
4	182.38	184.15
6	4.17	-0.76
8	34.39	24.10
10	3.13	-1.54
12	314.92	320.19
14	7.30	6.84
16	257.42	263.34
18	10.42	3.20
20	11.44	17.[illegible]
22	[illegible]	1.39
24	126.37	117.15
26	12.51	10.[illegible]
28	139.06	133.[illegible]

ℓ	F_o	F_c
h= 5 k= 3		
0	5.73	7.19
2	53.24	-55.78
4	4.69	-1.87
6	150.38	-149.62
8	6.77	-6.72
10	110.47	-108.87
12	4.69	3.94
14	22.33	-24.42
16	4.17	2.21
18	77.04	-81.20
20	7.82	-10.36
22	113.45	-113.47
24	6.25	-4.50
26	47.52	-47.51
28	0.0	4.43

ℓ	F_o	F_c
h= 6 k= 6		
0	128.71	147.11
2	8.34	4.06
4	53.15	56.24
6	0.0	-4.19
8	14.07	14.[illegible]
10	4.69	0.04
12	101.[illegible]	102.[illegible]
14	3.[illegible]	3.[illegible]
16	88.[illegible]	95.21
18	4.17	1.37
20	11.[illegible]	12.[illegible]
22	3.13	-2.[illegible]
24	65.14	51.[illegible]
26	8.[illegible]	7.[illegible]
28	81.91	89.18

Überstrukturreflexe mit ℓ ≠ 2n

ℓ	F_o	F_c	A	B
**	h= 0	k= 1		
-5	2.08	0.00	-0.00	[illegible]
-7	0.0	0.00	-0.00	0.00
-9	0.0	0.00	0.00	0.00
-11	0.0	0.00	0.00	-0.00
-13	0.0	0.00	0.00	-0.00

ℓ	F_o	F_c	A	B
h= 2	k= 1			
1	15.63	16.87	11.47	-12.33
3	15.63	16.44	11.20	12.54
5	15.11	15.63	10.64	-11.45
7	14.59	14.54	9.89	10.06
9	13.55	13.29	9.03	-9.75
11	11.99	11.97	8.13	8.78
13	10.94	10.65	7.23	-7.82

ℓ	F_o	F_c	A	B
h= 4	k= 1			
1	19.28	19.59	-14.74	12.30
3	19.28	19.27	-14.51	-12.67
5	18.76	18.65	-14.16	12.24
7	18.24	17.78	-13.44	-11.65
9	17.20	16.73	-12.68	10.92
11	16.15	15.56	-11.82	-10.11
13	14.59	14.32	-10.93	9.26

ℓ	F_o	F_c	A	B
h= 6	k= 1			
1	13.55	13.55	9.14	-10.01
3	14.59	13.40	9.03	9.47
5	15.11	13.10	8.83	-9.69
7	15.11	12.67	8.54	9.34
9	14.59	12.13	8.17	-8.96
11	14.07	11.51	7.76	8.51
13	13.03	10.83	7.30	-8.00

ℓ	F_o	F_c	A	B
h= 3	k= 2			
1	13.03	12.11	9.74	7.19
3	13.03	11.40	9.58	-7.05
5	11.99	11.49	9.28	6.78
7	11.46	10.93	8.85	-6.41
9	10.94	10.25	8.33	5.96
11	9.90	9.49	7.76	-5.47
13	8.86	8.71	7.15	4.96

ℓ	F_o	F_c	A	B
h= 5	k= 2			
1	3.65	4.52	-1.55	-4.25
3	5.21	4.46	-1.52	4.20
5	5.21	4.34	-1.45	-4.09
7	4.17	4.17	-1.30	3.94
9	5.21	3.96	-1.25	-3.78
11	3.65	3.72	-1.15	3.55
13	3.13	3.46	-0.99	-3.32

ℓ	F_o	F_c	A	B
h= 4	k= 3			
1	13.55	11.33	8.61	-7.33
3	13.03	11.15	8.50	9.74
5	11.99	11.41	8.29	-7.57
7	11.99	10.33	8.33	8.14
9	11.46	10.34	8.03	-7.67
11	10.42	9.67	8.22	8.14
13	9.38	8.95	8.38	-7.37

ℓ	F_o	F_c	A	B
h= 6	k= 3			
1	14.07	13.45	-11.[illegible]	[illegible]
3	14.07	13.[illegible]	-11.[illegible]	-5.[illegible]
5	13.03	13.[illegible]	-11.[illegible]	[illegible]
7	13.55	12.[illegible]	-11.[illegible]	-6.[illegible]
9	12.51	12.31	-11.[illegible]	6.17
11	12.51	11.[illegible]	-11.[illegible]	-5.[illegible]
13	11.94	11.30	-11.[illegible]	5.57

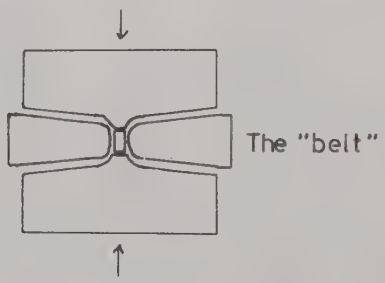
ℓ	F_o	F_c	A	B
h= 5	k= 4			
1	12.94	12.[illegible]	[illegible]	[illegible]
3	11.46	12.[illegible]	[illegible]	-4.[illegible]
5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
7	11.46	[illegible]	[illegible]	[illegible]
9	12.07	[illegible]	[illegible]	[illegible]
11	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-3.7
13	5.14	[illegible]	[illegible]	[illegible]

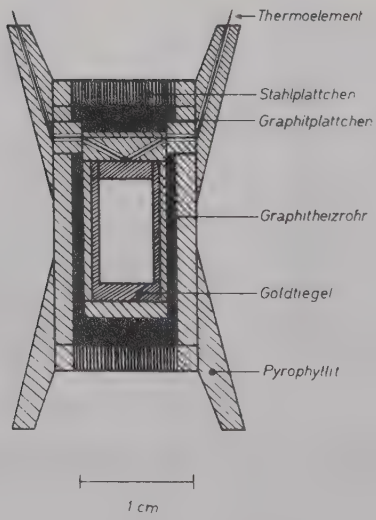
** Die Reflexe dieser Gruppe sind systematisch ausgelöscht

V Anhang

1. Detail zu den Hochdruckversuchen (vgl. Teil A, Kap. VII)

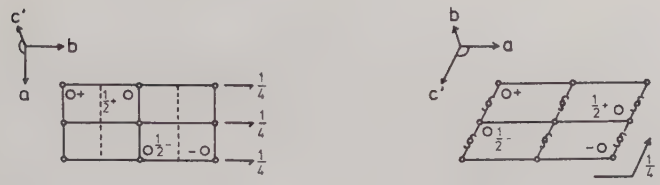
Zur näheren Erläuterung der zu den Hochdruckversuchen gemachten experimentellen Angaben sollen untenstehende Details der Hochdruckapparatur dienen. Die obere Skizze zeigt die Probe zwischen den Druckstempeln, wobei der seitliche Halt durch die ringförmige Anordnung ('belt') gewährleistet wird. Die Packung der Probe ist im unteren Bild wiedergegeben. (Diese Abbildung wurde mir freundlicherweise von Herrn Dr. J. Arndt, Tübingen, zur Verfügung gestellt)





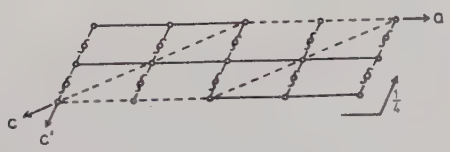
2. Zur $P2_1/n$-Aufstellung der Raumgruppe $P2_1/c$ (vgl. A VIII)

Gewählt wurde die sg. 2. Aufstellung mit b als ausgezeichneter Achse.



c-Projektion b-Projektion

Raumgruppe $P2_1/c$



Zusammenhang zwischen den Raumgruppen $P2_1/c$ und $P2_1/n$ (---)
Man beachte besonders die Verschiedenheit des monoklinen Winkels β

b-Projektion c-Projektion

Raumgruppe $P2_1/n$

Punktlagen der Raumgruppe $P2_1/n$

2a	$\bar{1}$	0 0 0	;	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$		2b	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}$ 0 0	;	0 $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	
2c	$\bar{1}$	0 $\frac{1}{2}$ 0	;	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$		2d	$\bar{1}$	0 0 $\frac{1}{2}$	;	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ 0	
4e	1	x y z	;	$\bar{x}\ \bar{y}\ \bar{z}$	;	$\frac{1}{2}+x\ \frac{1}{2}-y\ \frac{1}{2}+z$	;	$\frac{1}{2}-x\ \frac{1}{2}+y\ \frac{1}{2}-z$			

Geometrischer Strukturfaktor der Raumgruppe $P2_1/n$ [52]

$$A = 4 \cos 2\pi \left(hx + \ell z + \frac{h+k+\ell}{4}\right) \cos 2\pi \left(ky - \frac{h+k+\ell}{4}\right)$$

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

[1] Alter u. Hoppe: Z.anorg.allg.Chem. 403(1974)127
[2] Amorasit, Jenssen-Holm u. Holm: Acta Chem.Scand. 27(1973)1831
[3] Arkipov et al.: Russ.J.Inorg.Chem. 13(1968)1374, entnommen aus ASTM-Kartei 2 -179
[4] Armstrong et al.: Inorg.Nucl.Chem.Lett. 9(1973)1025
[5] D. Babel: Z.anorg.allg.Chem. 336(1965)200
[6] D. Babel: Z.Naturforsch. 20a(1965)165
[7] D. Babel: Structure and Bonding 3(1967)36
[8] D. Babel: Z.Naturforsch. 23a(1968)1417
[9] D. Babel: J.Sol.St.Chem. 2(1970)582
[10] D. Babel: Z.anorg.allg.Chem. 387(1972)161
[11] D. Babel: Z.anorg.allg.Chem., im Druck
[12] D. Babel: bisher unveröffentlicht
[13] Babel et al.: Mat.Res.Bull. 8(1973)1371
[14] Babel u. Haegele: Kurzvortrag Chem.-Doz.-Tagung Karlsruhe, 1969
[15] Babel, Wall u. Heger: Z.Naturforsch. 29b(1974)147
[16] Babel (u. Weber): Z.anorg.allg.Chem. 369(1969)117
[17] Balz u. Plieth: Z.Elektrochem. 59(1955)545
[18] Band et al.: Compt.rend. C272(1971)1328
[19] Banks, Deluca u. Berkooz: J.Sol.St.Chem. 6(1973)569
[20] Barkhatov u. Zhdanov: Acta Phys-.Chim.URSS 16(1942)43
[21] E.C. Baugham: Structure and Bonding 15(1973)53
[22] Besse u. Capestan: Compt.rend. C266(1968)551
[23] Billy u. Haendler: J.Amer.Chem.Soc. 79(1957)1049
[24] F. Binder: Dissertation, Tübingen 1973
[25] Binder u. Babel: in Vorbereitung zum Druck
[26] G. Blasse: J.Inorg.Nucl.Chem. 27(1965)993
[27] Bode u. Voss: Z.anorg.allg.Chem. 286(1965)136
[28] Bode u. Voss: Z.anorg.allg.Chem. 290(1957)1
[29] O. Böggild: Z.Krist. 50(1912)349
[30] Brandwijk u. Jongejan: Mat.Res.Bull. 7(1972)635
[31] Brewer, Garton u. Goodgame: J.Inorg.Nucl.Chem. 9(1959)56
[32] Bright u. Wurm: Canad.J.Chem. 36(1958)615
[33] C. Brosset: Z.anorg.allg.Chem. 235(1937)139
[34] C. Brosset: Ark.Kemi Min.Geol. A21(1946)1
[35] Brusset u. Dao: J.Inorg.Nucl.Chem. 33(1971)1365
[36] J.M. Buerger: Am.Min. 30(1945)469: J.Chem.Phys. 15(1947)1
[37] J.M. Buerger: Crystal Structure Analysis, New York 1960
[38] Büssem u. Gottfried: Z.Krist. 84(1933)317
[39] G. Burns: Acta Cryst. 15(1962)1098
[40] Burns, Tennissen u. Brunton: Acta Cryst. B24 1968)225
[41] Buser u. Ludi: J.Chem.Soc., Chem.Comm.(1972)1299
[42] Busing, Martin u. Levy: ORFLS, Full Matrix Least Square Programm: Oak Ridge 1962: als Teil des X-Ray-Systems [169]

[43] Chadwick u. Sharpe: J.Chem.Soc. A(1966)1390
[44] J. Chassaing: Rev.Chim.Min. 5(1968)1115
[45] J. Chassaing: Compt.rend. C269(1969)774
[46] J. Chassaing: Compt.rend. C272(1971)209
[47] Clark u. Sadana: Canad.J.Chem. 42(1964)50
[48] Cotton u. Meyers: J.Amer.Chem.Soc. 82(1960)5023
[49] Courbion, Jakoboni u. de Pape: Compt.rend. C273(1973)809
[50] G. Courbion: These Rennes 1973
[51] Cox u. Sharpe: J.Chem.Soc.Lond.(1953)1783
[52] Cretenet u. Cousseins: Compt.rend. C267(1968)240
[53] Crocket u. Haendler: J.Amer.Chem.Soc. 82(1960)4158
[54] Cromer u. Waber: Acta Cryst. 18(1965)104
[55] Cusson, Vedrine u. Cousseins: Compt.rend. C274(1972)864
[56] Cyganski: Roczniki Chem. 39(1965)1735 (zitiert in Chem.Abstr. 64)
[57] Deadmore u. Bradley: Acta Cryst. 15(1962)186
[58] G. Dehnicke, Marburg: persönliche Mitteilung
[59] Donnay et al.: Crystal-Data 2nd ed. 1963: Amer.Cryst.Ass.
[60] Donohue, Katz u. Ward: Inorg.Chem. 4(1965)306
[61] A. Duisenberg: ALGOL-Programm zur Absorptionskorrektur Utrecht 1966: für Diffraktometerdaten hergerichtet von U. Müller, Marburg 1972
[62] Edwards u. Peacock: J.Chem.Soc. (1959)4126
[63] Elliot u. Pauling: J.Amer.Chem.Soc. 60(1938)1846
[64] Fa. Enraf-Nonius, Delft: Software zum CAD4-Diffraktometer
[65] Ferrari u. Ciccioli: Gazz.Chim.Ital. 66(1936)581
[66] Friebel u. Reinen: Z.anorg.allg.Chem., im Druck
[67] C. Frondel: Am.Min. 33(1948)84
[68] Fukunaga u. Fujita: J.Sol.St.Chem. 8(1973)331
[69] F. Galasso: Structure and Properties of Inorganic Solids, Pergamon Pr. 1970
[70] Garton u. Wanklyn: J.Inorg.Nucl.Chem. 27(1965)2466
[71] A.M. Glazer: Acta Cryst. B8(1972)3384
[72] V.M. Goldschmidt: Skifter Norske Vid.Akad.Oslo 2(1926)1
[73] Goodenough, Kafalas u. Longo: in Preparative Methods in Solid State Chemistry, ed. P. Hagenmuller, New York 1972
[74] Gottfried u. Nagelschmidt: Z.Krist. 73(1930)357
[75] Grjotheim, Holm et al.: Acta Chem.Scand. 25(1971)1695
[76] A. Clearfield: Acta Cryst. 16(1963)134
[77] Gupta, Milledge u. McCarthy: Acta Cryst. B30(1974)656
[78] R. Haegele: SYMAEQ, Fortran-Programm zur Mittelung und Sortierung symmetrieäquivalenter Reflexe, Marburg 1973
[79] T. Hall: Rev.Scient. Instr. 31(1960)125
[80] Heger, Geller u. Babel: Sol.St.Comm. 9(1971)335
[81] L. Helmholz: J.Chem.Phys. 31(1959)172
[82] Helmholz, Guzzo u. Sanders: J.Chem.Phys. 35(1961)1349
[83] Henkel u. Hoppe: Z.anorg.allg.Chem. 364(1969)253
[84] Henkel u. Klemm: Z.anorg.allg.Chem. 222(1935)73
[85] Hepworth et al.: Acta Cryst. 10(1957)73
[86] Hirshfeld u. Rabinovich: Acta Cryst. A29(1966)510
[87] Hoard u. Vincent: J.Amer.Chem.Soc. 61(1939)2849
[88] J.L. Holm: Acta Chem.Scand. 19(1965)261
[89] R. Hoppe: Rec.Trav.Chim. 75(1956)569
[90] R. Hoppe: Z.anorg.allg.Chem. 291(1957)4
[91] R. Hoppe: Z.anorg.allg.Chem. 294(1958)135
[92] Hoppe u. Schneider: Z.anorg.allg.Chem. 361(1965)113
[93] Hoppe u. Mitarbeiter: Vorträge auf dem 3.europäischen Fluorsymposium, Aix-en-Provence 1970

[94] P. Horn: Chem.Z. 96(1972)92
[95] Hurst u. Taylor: Acta Cryst. B26(1970)417
[96] Huss u. Klemm: Z.anorg.allg.Chem. 262(1950)25
[97] Ikeda u. Hirakawa: J.Phys.Soc.Jap. 35(1973)722
[98] H. Insley et al.: ORNL-2192 (1956)
[99] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 1, Birmingham 1969
[100] Jahn u. Teller: Proc.Roy.Soc.Lond. A161(1937)220
[101] Jendrek, Potoff u. Katz: J.Sol.St.Chem. 9(1974)375
[102] Jesse u. Hoppe: Z.anorg.allg.Chem. 403(1974)143
[103] Jimori: Z.anorg.Chem. 167)1927)148
[104] C.K. Johnson: ORTEP, Programm zum Zeichnen von Kristallstrukturen ORNL-3794, (1965)
[105] Kafalas u. Longo: Mat.Res.Bull. 3(1968)501
[106] Katz u. Ward: Inorg.Chem. 3(1964)205
[107] Klemm, Brandt u. Hoppe: Z.anorg.allg.Chem. 308(1961)179
[108] Klemm u. Huss: Z.anorg.Chem. 258)1948)221
[109] K. Knox: J.Chem.Phys. 30(1959)991
[110] Knox u. Mitchell: J.Inorg.Nucl.Chem. 21(1961)253
[111] Köhl, Müller u. Reinen: Z.anorg.allg.Chem. 392(1972)124
[112] Kohn u. Townes: Acta Cryst. 14(1961)617
[113] Kolthoff et al.: Quantitative Chemical Analysis, 4th ed., p. 831
[114] A. de Kozak: Rev.Chim.Min. 8(1971)301
[115] de Kozak u. Cousseins: Compt.rend. 267)1968)74
[116] Landau u. Rosen: Ind.Eng.Chem. 39(1947)281
[117] I. Lander: Acta Cryst. 4(1951)148
[118] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte u. Funktionen, 1IBand 1.Teil
[119] Lier u. Ballhausen: Ann.Phys. New York 3(1958)304
[120] Lima de Faria u. Figueiredo: Z.Krist. 130(1969)41
[121] Longo u. Kafalas: J.Appl.Phys. 40(1969)1601
[122] Longo u. Kafalas: J. Sol.St.Chem. 1(1969)103
[123] W. Massa: Dissertation Tübingen, 1972: Z.Naturforsch 26b(1971)1216
[124] H.D. Megaw: Crystal Structures, Philadelphia 1973
[125] G. Menzer: Fortschr. Min. 17(1932)61
[126] Meyer: Z.anorg.Chem. 115(1921)206: Meyer u. Chao: Z.anorg.Chem. 232(1937)238
[127] Morss u. Robinson: Acta Cryst. B28(1972)653
[128] U. Müller: CADLP, ALGOL-Programm zur Lorentz-und Polarisationsfaktorkorrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1971
[129] T. Nakamoto: IR-Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, New York-London, 1963
[130] St. Naray-Szabo: Naturwiss. 31(1943)466
[131] Naray-Szabo u. Sasvary: Z.Krist. 99(1938)27
[132] Natarajan u. Prakash: Phys.St.Sol.Appl.Res. 4(1971)K167
[133] T. Negas: J.Sol.St.Chem. 6(1973)136
[134] T. Negas et al.: J.Sol.St.Chem. 8(1973)1
[135] D. Oelkrug: Structure and Bonding 9(1971)1
[136] Oepic u. Price: Proc.Roy.Soc.Lond. A238(1957)425
[137] Okazaki u. Suemune: J.Phys.Soc.Jap. 16(1961)176
[138] Passerini u. Pirani: Gazz.Chim.Ital. 63(1933)279, 289
[139] L. Pauling: J.Amer.Chem.Soc. 46(1924)2738
[140] G. Pausewang, Tübingen: persönliche Mitteilung
[141] Pausewang u. Rüdorff: Z.anorg.allg.Chem. 364(1969)69
[142] R.D. Peacock: J.Chem.Soc. (1957)4684
[143] R.D. Peacock: Progr.Inorg.Chem. 2(1960)193

[144] Petersen u. Palm: Acta Cryst. 20(1966)147
[145] P. Poix: Compt.rend. C274(1972)620
[146] Potoff, Chamberland u. Katz: J.Sol.St.Chem. 8(1973)234
[147] D. Reinen: Z.Naturforsch. 23a)1968)521
[148] D. Reinen, Marburg: persönliche Mitteilung
[149] Robbins u. Burns: ORNL-TM-310 (1972), entnommen aus Cryst.Data [59]
[150] Rodi u. Babel: Z.anorg.allg.Chem. 336(1965)17, Anm. 4
[151] Rüdorff, Lincke u. Babel: Z.anorg.allg.Chem. 320(1963)150
[152] K. Sasvari: Z.Krist. 99(1938)9
[153] Schippers, Brandwijk en Gorter: J.Sol.St.Chem. 6(1973)479
[154] Schäfer/Gliemann: Einf. i.d. Ligandenfeldtheorie, Frankfurt/Main 1967
[155] H. Schmitz-du Mont u. Grimm: Z.anorg.allg.Chem. 355(1967)280
[156] v. Schnering: Z.anorg.allg.Chem. 400(1973)201
[157] Scholder u. Klemm: Ang.Chem. 66(1954)470
[158] de Schulten: Compt.rend. 152(1911)1261
[159] Schutte: Z.anorg.allg.Chem. 334(1965)304
[160] G. Schwarzmann: Z.Krist. 120(1964)286
[161] F. Seel: Ang.Chem. 76(1964)532; Chemie für Lab. und Betr. 12(1967)546
[162] Shafer, McGuire u. Weidenborner: J.Appl.Phys. 42(1971)1489
[163] Shannon u. Prewitt: Acta Cryst. B25(1967)925; ibid. B26(1970)1046
[164] Siebert u. Hoppe: Z.anorg.allg.Chem. 391(1972)117
[165] Sporek u. William: in 'Die Chemische Analyse' Bd. 51, S. 131
[166] Stein, Neil u. Alms: Inorg.Chem. 8(1969)2472
[167] Steiner, Krüger u. Babel: Sol.St.Comm. 9(1971)227
[168] Steinfink u. Brunton: Inorg.Chem. 8(1969)1665
[169] Steward et al.: X-RAY 67, Program System for X-Ray Crystallography, University of Maryland, 1967
[170] Steward u. Rooksby: Acta Cryst. 6(1958)49
[171] Swanson u. Ryan: Inorg.Chem. 12 1973)283
[172] Syono, Akimoto u. Kohn: J.Phys.Soc.Jap. 26(1969)993
[173] Tanaev u. Seifer: Zhur.Neorg.Khim. 2(1957)600, entnommen aus Chem.Abstr. 51(1957)
[174] G. Teufer: Acta Cryst. 9(1956)539
[175] Tischtschenko: Tr.Inst.Krist.Akad.Nauk.SSSR 11(1955)93
[176] Vedrine, Belin u. Besse: Bull.Soc.Chim.Fr. A1(1972)76
[177] Vedrine et al.: Rev.Chim.Min. 7(1970)593
[178] M. Verma: J.Phys.Chem.Sol. 33(1972)166
[179] F. Wall: Dissertation, Tübingen 1971
[180] Wall, Pausewang u. Babel: J.Less Common Met. 25(1971)257
[181] Warf, Cline u. Tevelaugh: Analytic.Chem. 26(1954)342
[182] Wieghard u. Weiss: Acta Cryst. B28(1972)529
[183] R. Hoppe: Angew.Chem. 78(1966)52
[184] A. Winchell: Elements of Optical Mineralogy II, London 1951
[185] H. Winkler: Heid.Beitr.Min.Petr. 3(1952)297; Acta Cryst. 7(1954)33
[186] Winkler u. Brehler: Heid.Beitr.Min.Petr. 4(1954)6
[187] A. Wolberg: Acta Cryst. B25(1969)161
[188] D. Wrinch: Am.Min. 37(1952)230
[189] Wrinch u. Donnay: Am.Min. 32(1947)695
[190] Wykoff: Crystal Structures, Vol III 2nd ed. 1965
[191] Yagoda u. Partridge: J.Amer.Chem.Soc. 52(1930)4837
[192] Yamada: J.Phys.Soc.Jap. 33(1972)979
[193] A. Wells: J.Sol.St.Chem. 6(1973)469
[194] Weidenborner u. Bednowitz: Acta Cryst. B26(1970)1464
[195] P. Köhler: Diplomarbeit Marburg 1973

Lebenslauf

Als einziger Sohn meiner Eltern Robert Haegele und Ursula, geb. Spangenberg, wurde ich, Robert Haegele, am 25. Sept. 1942 in Berlin-Steglitz geboren. Mein Vater, Student der Ingenieurwissenschaften, ist im Kriege gefallen, meine Mutter seit 1956 mit Dr. Friedrich Gundel, Dipl.-Phys., wiederverheiratet.

Nach dem Abitur auf dem humanistischen Karl-Friedrich-Gymnasium Mannheim begann ich das Chemiestudium an der Universität Heidelberg im Sommersemester 1962 und blieb dort bis zur Vordiplomprüfung Anfang 1965. Danach wechselte ich auf die Universität Tübingen, an der ich im Herbst 1967 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ablegte. Daran schloss sich unter Anleitung von Prof. W. Rüdorff die Durchführung der Diplomarbeit an, die im Oktober 1968 fertiggestellt wurde. Nach einem Auslandsaufenthalt begann ich im Herbst 1969 bei dem damaligen Priv.-Doz. Herrn Dr. D. Babel mit meiner Doktorarbeit. Nach dessen Berufung an die Universität Marburg/Lahn folgte ich dorthin und schloss meine Dissertation: Struktursystematische Untersuchungen an Fluoriden der Elpasolithfamilie; Neubestimmung der Struktur von K_2CuF_4, im Juni 1974 mit dem Doktorexamen ab.

Seit Herbst 1969 bin ich als Verwalter einer Assistentenstelle bzw. als wissenschaftlicher Angestellter an der Universität tätig. Aus der Ehe mit Antonia Maria, geb. Rijkenberg, die im Sept. 1969 geschlossen wurde, stammen unsere beiden Kinder Christian und Michael.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich vor allem den Professoren
D. Babel, E. Bayer, M. Becke-Goehring, W. Berdesinski, O. Haxel, U. Hoffmann, G. Kortüm, Eu. Müller, W. Rüdorff, H. Schäfer und G. Wittig.